This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

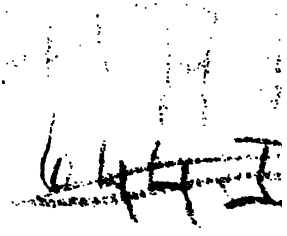
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ERSTER BAND.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

61

BAND LXI.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

61

BAND LXI.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

61

EIN UND SECHSZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT SIEBEN UND DREISSIGSTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes LXI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Allotropie einfacher Körper, als eine der Ursachen zur Isomerie ihrer Verbindungen; von J. J. Berzelius. . . 1

II. Ueber die Gesetze der Wärme-Entwicklung durch den galvanischen Strom; von E. Lenz. 18

III. Ueber das allgemeine galvanometrische Gesetz, zur Erwiderung auf eine Stelle im vorstehenden Aufsatz des Hrn. Lenz; von J. C. Poggendorff. 50

IV. Abänderung der Daniell'schen Batterie; von Wheatstone. 54

V. Ueber die elektrischen Ströme im getheilten Schliefsungsdraht der Batterie; von K. W. Knochenhauer. 55

VI. Ueber die tägliche Variation der magnetischen Elemente; von J. Lamont. 95

VII. Ueber die Unzulässigkeit der Ansicht, dafs die Spannungs-Elektricität durch einen nicht isolirten Elektricitätsleiter hindurchwirke; von F. Petrina. 116

Seite

VIII. Ueber die Passivität des Eisens, veranlafst durch einen Aufsatz des Hrn. Schönbein; von Martens. 121

IX. Ueber eine neue Einrichtung der Mutter bei Mikrometerschrauben; von F. A. Nobert. 129

X. Ueber die Ursachen der Farben des irisirenden Agats; von D. Brewster. 134

XI. Ueber die Combination verlängerter directer Lichteindrücke auf die Netzhaut mit deren complementaren Eindrücken; von Demselben. 138

XII. Die Lichtstärke für photographische Zwecke schnell und möglichst richtig bestimmen zu können; von A. Lipowitz. . . 140

XIII. Ueber goldhaltiges Glas; von D. Splitfgerber. 144

XIV. Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Unterschwefelblausäure; von C. Voelkel. (Dritte Abhandlung.) 149

XV. Ueber die Manganerze, deren Krystallisation in die holoëdrische Abtheilung des rhombischen Krystallisationssystems gehört; von A. Breithaupt. 187

Chemische Untersuchung des Polianits; von Plattner. 192

XVI. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von H. Rose. 201

XVII. Ueber einige Erscheinungen der Volta'schen Zersetzung; von W. Beetz. 209

XVIII. Ueber die Farbenveränderung, welche das neutrale schwefelsaure Chromoxyd in der Auflösung in Wasser durch Erhitzen bis zum Kochpunkt erleidet; von Krüger. 218

XIX. Mikroskopische Beobachtung; von C. Grüel. 220

XX. Nachträgliches über den Wöhlerit; von Th. Scheerer. 222

XXI. Bernstein in Norwegen von Demselben. 223

Zweites Stück.

I. Versuche über die Spannkräfte des Wasserdampfs; von Gustav Magnus. 225

II. Ueber die Kraft, welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist; von Demselben. 248

Seite

III. Ueber die Gesetze der Elektromagnete; von M. Jacobi und E. Lenz 254

IV. Ueber die Thermo-Elektricität einiger Krystalle in Beziehung auf die Anzahl und die Lage der Pole und den Wechsel der daselbst auftretenden Elektricitäten; von Hankel. 281

V. Ueber den durchsichtigen Andalusit aus Brasilien; von W. Haidinger. 295

VI. Ueber den Diaspor von Schemnitz; von Demselben. . . 307

VII. Ueber die Zuckersäure und ihre Salze; von W. Heintz. . 315

VIII. Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure; von C. Voelckel. (Dritte Abhandlung; Schluſs.) 353

IX. Untersuchung einiger Mineralien. 377

1) Untersuchung des Lithionglimmers; von Lohmeyer, S. 377. — 2) U. eines schwärzlichgrünen Glimmers vom Vesuv; von Chodnew, S. 381. — 3) U. des Saccharits; von C. Schmidt, S. 385. — 4) U. eines Pimeliths aus Schlesien; von Demselben, S. 388. — 5) U. des krystallisirten Albits von Schreibershau; von Lohmeyer, S. 390. — 6) U. des rothen Albits; von Chodnew, S. 390. — 7) U. des körnigen Albits vom Gotthardt; von Brooke, S. 392. — 8) U. eines Albits von Snarum; von Scheidthauer, S. 393. — 9) Ueber den Natrongehalt des Weinsteins; von Lohmeyer, S. 394. — 10) U. eines krystallisirten Buntkupfererzes; von Chodnew, S. 395.

X. Ueber das wasserfreie schwefligsaure Ammoniak; von H. Rose. 397

XI. Ueber das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelquecksilber; von C. Rammelsberg. 401

XII. Ueber das gefällte Chromoxyd, verglichen mit dem durch Erhitzen des Chromoxydhydrats beim Zutritt der Luft erhaltenen Chromsuperoxyd; von Krüger. 406

XIII. Ueber hydro-elektrische Ströme höherer Ordnungen; von J. C. Poggendorff. 408

XIV. Erwiderung an Hrn. E. Becquerel; von Ludwig Moser. 412

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Magnus, Fig. 1 und 2, S. 233; Fig. 3, S. 232; Fig. 4, S. 234. — Poggendorff, Fig. 5, S. 586; Fig. 6, S. 589; Fig. 7, S. 612; Fig. 8, S. 620; Fig. 9, S. 409. — Lenz, Fig. 10, S. 19.

Taf. II. — Nobert, Fig. 1 und 2, S. 130. — Poggendorff, Fig. 3, S. 606; Fig. 4 S. 608; Fig. 5, S. 614; Fig. 6, S. 622; Fig. 7, S. 621. — Haidinger, Fig. 8, S. 298; Fig. 9 und 10, S. 299; Fig. 11, 12, 13 und 14, S. 300; Fig. 15, 16 und 17, S. 301; Fig. 18 und 19, S. 302; Fig. 20, S. 303; Fig. 21 und 22, S. 304; Fig. 23 und 24, S. 306; Fig. 25 und 26, S. 305; Fig. 27, S. 309; Fig. 28 und 29, S. 311.

Taf. III. — Beetz, Fig. 1, S. 473; Fig. 2, 3 und 4, S. 475. — Stöhrer, Fig. 5, S. 425; Fig. 6 und 7, S. 427; Fig. 8 und 9, S. 428. — Fig. 10 bis 15 gehören zu einem Aufsatz von Aimé, der für das Heft V zurückgelegt werden mufste.

Taf. IV. — Lenz und Jacobi, Fig. 1, S. 259; Fig. 2, S. 266; Fig. 3, S. 457; Fig. 4, S. 458; Fig. 5, S. 461; Fig. 6 und 7, S. 462; Fig. 8, S. 463; Fig. 9, S. 464. — Riefs, Fig. 10, S. 554; Fig. 11, S. 559; Fig. 12 und 13, S. 561. — Scheerer, Fig. 14, und 15, S. 647; Fig. 16 und 17, S. 649; Fig. 18, und 19, S. 651.

1844. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXI.

I. *Ueber die Allotropie einfacher Körper, als eine der Ursachen zur Isomerie ihrer Verbindungen;* von *J. J. Berzelius.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Vetensk. Akad. Handling. f.* 1842.)

Den ungleichen Zustand, welcher bei gewissen Grundstoffen beobachtet wird, und von welchem die verschiedenen Gestalten der Kohle, als Graphit und Diamant, längst bekannte Beispiele sind, habe ich in dem der K. Academie im März 1840 übergebenen Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie vorgeschlagen, *allotropischen Zustand* zu nennen. Ich suchte dabei zugleich zu zeigen, dafs das, was wir bei zusammengesetzten Körpern isomerische Modificationen nennen, in gewissen Fällen seinen Grund darin habe, dafs die in den einen dieser Verbindungen enthaltenen Grundstoffe sich in einem anderen allotropischen Zustand befinden als in den anderen, während in anderen Fällen die Isomerie nachweislich darauf beruht, dafs die Atome der einfachen Grundstoffe in einer anderen Ordnung unter sich verbunden sind, wovon ich auch verschiedene Beispiele anführte, die ich hier aufzuzählen für überflüssig halte.

Obgleich solche ungleiche Zustände, welche ich hier allotropische nenne, bei diesem und jenem Grundstoffe schon längst die Aufmerksamkeit erregt haben, so sind sie doch als Ausnahmen von dem gewöhnlichen Verhalten betrachtet worden. Es ist hier mein Zweck zu zeigen, dafs sie nicht so selten sind, dafs es vielmehr wahrscheinlich eine allgemeine Eigenschaft der Grundstoffe ist, unter verschiedenen allotropischen Zuständen aufzutreten, und dafs, wenn es bei vielen Grundstoffen noch

nicht geglückt ist, sie in freier Form in ihren allotropischen Zuständen zu erhalten, doch ihre Verbindungen dieselben ziemlich deutlich nachweisen.

Seit der Entdeckung, dafs der Diamant sich, gleich dem Graphit und der Holzkohle, mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, hat man die Ueberzeugung, dafs das Wägbare in ihnen ein und derselbe Grundstoff ist, ungeachtet der bedeutenden Verschiedenheiten in ihrer Verbrennlichkeit, ihrem specifischen Gewicht, ihrer specifischen Wärme, ihrem Verhalten zu Licht und Elektricität. So lange nicht Aehnliches von anderen Körpern bekannt war, mufste diefs aber als Ausnahme angesehen werden. Später lernten wir ähnliche ungleiche Zustände kennen beim Kiesel, beim Phosphor, und zuletzt, wie Frankenheim i. J. 1839 durch sinnreiche Versuche zeigte [1]), beim Schwefel. Zur Bezeichnung dieser ungleichen Zustände schlug er vor, in der Schriftsprache den Symbolen der Grundstoffe die Buchstaben α, β und γ anzuhängen. Obwohl Frankenheim keinen Unterschied machte zwischen der Isomerie zusammengesetzter Körper und der Ungleichheit im Zustande der Grundstoffe, die er mit unter dem gemeinsamen Namen Isomerie begriff, so ist doch der erste klarere Begriff hierüber von seiner eben erwähnten Arbeit ausgegangen. Ich will versuchen, diesen hier ein Haarbreit weiter zu führen, und nun zur Betrachtung des Verhaltens der verschiedenen Grundstoffe auf diesem Wege übergehen.

Die *Kohle* scheint in drei allotropischen Zuständen vorzukommen, nämlich als:

1) *Holzkohle*, welche ich mit C_α bezeichnen will. Sie unterscheidet sich durch ihre Leichtentzündlichkeit, ihre Eigenschaft, an der Luft in der bei ihrer Verbrennung entstehenden Temperatur fortzubrennen, und endlich durch ihre gröfsere specifische Wärme, welche 0,24 beträgt. Gegen die Ansicht, dafs die Holzkohle eine al-

1) Journal f. practische Chemie, Bd. XVI, S. 1.

lotropische Modification des Grundstoffs Kohle sey, kann man mit Recht einwenden, dafs sie meistens Wasserstoff enthält. Dafs indefs dieser Wasserstoffgehalt nicht mehr beträgt, als was als zufällig betrachtet werden kann, herrührend von der Bereitungsweise der Holzkohle, zeigt sich daraus, dafs der Wasserstoff daraus vertrieben werden kann, sowohl durch Erhitzung bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas, als durch Brennen eine Weile lang in gelinder Glühhitze an offner Luft, ohne dafs sie dabei in die nachfolgende Modification übergeht, was jedoch bei einer anhaltenden Weifsglühhitze geschieht.

Aber es giebt noch eine andere Weise, die Kohle in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, nämlich wenn man kohlensaures Kali oder Natron durch Kalium bei gelinder Erhitzung zersetzt, die Salzmasse in Wasser löst und die Kohle auswäscht. Diese Kohle ist noch brennbarer als Holzkohle, und verbrennt mit noch gröfserer Lebhaftigkeit als das Pulver von dieser.

2) *Graphit*, C_β mit dessen wohlbekannten Abarten. Anthracit, Coak, Metallkohle u. s. w.

3) *Diamant*, C_γ. Diese beiden zeichnen sich durch die Schwierigkeit ihrer Verbrennung aus. Der Diamant schiefst in Formen des regulären Systemes an, ist farblos, durchsichtig und härter als irgend ein bekannter Körper. Auch den Graphit erhält man krystallisirt, freilich selten im Mineralreich, öfterer aber durch Kunst. Seine Krystallform hat zwar noch nicht mit völliger Zuverlässigkeit bestimmt werden können, aber so viel zeigt sich doch, dafs sie nicht auf die Formen des Diamants zurückgeführt werden kann. Die Kohle ist also in diesen beiden Modificationen dimorph. Der Graphit ist metallglänzend, dunkelgrau und durchsichtig, das specifische Gewicht des Diamants ist 3,5, das des Graphits übersteigt kaum 2,5. Die specifische Wärme des Diamants

ist 0,147, die des Graphits von 0,197 bis 0,20. Zwei verschiedene Grundstoffe können kaum einander ungleicher seyn als diese allotropischen Modificationen eines und desselben Grundstoffs; der Diamant ist ein Nichtleiter der Elektricität; Graphit und Coak sind gute Leiter.

Die allotropischen Zustände der Kohle unterscheiden sich also wesentlich durch Verschiedenheit im specifischen Gewicht, in der specifischen Wärme (die von einander abzuhängen scheinen), in der Krystallform und Leichtigkeit der Verbindung mit Sauerstoff.

Ich bemerke hier, dafs gleich wie wir die Kohle im Zustand C_α kennen und es uns doch unmöglich ist, sie aus Kohle in einem der beiden anderen Zustände hervorzubringen, dasselbe auch bei anderen Grundstoffen der Fall seyn kann, dafs nämlich allotropische Zustände bei ihnen möglich sind, in die wir sie nicht versetzen können.

Ob bei der grofsen Zahl von Verbindungen, welche die Kohle, besonders in der organischen Natur, eingeht, und worunter so viele Isomerien vorkommen, die allotropischen Zustände der Kohle zu der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beitragen, wissen wir durchaus nicht; wenn man indefs die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure mit denen der Oxalsäure vergleicht, so läfst sich wohl vermuthen, dafs sie Antheil daran nehmen.

Der *Kiesel* zeigt die nächste Aehnlichkeit mit der Kohle, hinsichtlich der beiden ersten allotropischen Zustände dieser.

Si_α entsteht, wenn der Kiesel durch Reduction mit Kalium dargestellt wird. Er entzündet sich und brennt lebhaft in schwach erhöhter Temperatur, verpufft auf schmelzenden Salpeter geschüttet, erhitzt und verflüchtigt sich mit Fluorwasserstoffsäure, verbindet sich mit Schwefel, bei gelinder Erhitztung mit demselben, und diese Verbindung zersetzt sich in Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselsäure,

die sich in Wasser und in noch gröfserer Menge in Salzsäure löst.

Si_β entsteht, wenn der vorhergehende einer starken Glühhitze ausgesetzt wird, wobei indefs der Kiesel eine weit geringere Hitze zu diesem Uebergang gebraucht als die Kohle. Dieser kann nun vor der Spitze einer Löthrohrflamme weifs geglüht werden, ohne dafs er sich entzündet; er kann mit Salpeter geschmolzen werden, ohne, selbst bei anfangendem Glühen, denselben zu zersetzen; Flufssäure ist ohne Einwirkung auf ihn, und mit Schwefel kann er nicht verbunden werden.

Auch der Kiesel giebt eine Menge isomerer Verbindungen, aber dabei wird es viel deutlicher als bei der Kohle, welchen Antheil an deren verschiedener Natur der allotropische Zustand desselben hat. Wir haben bemerkt, dafs Si_α, verbunden mit Schwefel, eine in Salzsäure und gar in Wasser lösliche Kieselsäure giebt. Es ist folglich ziemlich klar, dafs die in Salzsäure lösliche isomere Modification der Kieselsäure Si_α zum Radical hat. Dagegen ist es, wenn es auch nicht durch directe Versuche erwiesen werden kann, ziemlich deutlich, dafs der Quarz, der Bergkrystall und die künstlich dargestellte unlösliche Kieselsäure Si_β zum Radical haben, dessen primitive Eigenschaften in seinen Verbindungen hindurchschimmern.

Das Mineralreich zeigt eine Menge kieselsaure Verbindungen, die ganz in Salzsäure löslich sind. Wenn diese gelöst werden, so geschieht eins von beiden, entweder zieht die Säure die Basen aus und läfst die Kieselsäure zurück, oder es bleiben auch die Basen in der Säure unlöslich. Die Löslichkeit dieser Silicate hat man vom chemisch gebundenen Wasser, das sie gewöhnlich enthalten, herzuleiten gesucht; aber das Wasser hat daran eigentlich keinen Theil, was man daraus ersieht, dafs der Granat und Idokras, wie sie im Mineralreich vorkommen, vollkommen unlöslich in Salzsäure sind, und

erst darin löslich werden, nachdem sie zu Glas geschmolzen worden, wobei ihr specifisches Gewicht merkbar abnimmt. Es ist also klar, dafs der Wassergehalt hier ohne andere Bedeutung ist, als dafs die Verbindung niemals den Einflüssen ausgesetzt war, durch welche die unlösliche Modification entsteht, und wobei das Wasser würde ausgetrieben worden seyn.

Das Mineralreich bringt überdiefs auch kieselsaure Verbindungen hervor, auf welche Säuren, so wie Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in glühendem Flufs, keinen zersetzenden Einflufs ausüben. Das künstlich erzeugte Glas ist hievon ein ferneres Beispiel. Das in diesen Si_β das Radical der Kieselsäure sey, dürfte hienach wahrscheinlich seyn; aber weshalb Basen, solche wie Kali, Natron, Kalkerde etc., in denselben indifferenten Zustand gegen Säure gerathen, ist hieraus nicht leicht einzusehen. Wir werden hierauf zurückkommen.

Dafs der *Schwefel* dreier allotropischen Zustände fähig ist, ist durch Frankenheim's Versuche, deren ich erwähnt, hinreichend dargethan. Scheerer und Marchand haben gezeigt, dafs S_α und S_β mit ungleicher Krystallform auch ungleiche specifische Wärme und ungleiches specifisches Gewicht verbinden. Frankenheim hat gezeigt, dafs S_γ eine noch geringere specifische Wärme als jene beiden besitzt, und hat dargethan, dafs das abnorme specifische Gewicht des Schwefelgases davon herrührt, dafs man das Gas von S_γ wägte. Dagegen wissen wir, dafs das Schwefelgas in der schwefligen Säure und dem Schwefelwasserstoff, welche wahrscheinlich S_α enthalten, sein normales Gewicht besitzt.

Dafs diese verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sich möglicherweise in den verschiedenen Klassen seiner Säuren wieder finden, ist nicht ganz unwahrscheinlich.

Der *Phosphor* hat aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls drei allotropische Zustände, von denen sich zwei in den verschiedenen Verbindungen des Phosphors

verfolgen lassen, auf eine Weise, die ich in der Abhandlung über die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel glaube dargethan zu haben [1]). Gerade die Möglichkeit, hier seinem Verhalten auf der Spur zu folgen, veranlafste den Versuch, dergleichen Betrachtungen auch auf andere Grundstoffe auszudehnen.

Das *Selen* ahmt dem Schwefel nach; es hat seinen weichen unkrystallinischen Zustand, worin es sich zu Fäden ausziehen läfst, entsprechend S_γ. Sein stahlgrauer krystallinischer und sein schön rother Zustand, in welchem es sich aus seinem Gase auf kältere Körper niederschlägt, oder auf nassem Wege durch schweflige Säure, phosphorige Säure, Zink u. s. w. ausfällen läfst, dürften der eine dem S_α und der andere dem S_β entsprechen; allein bisher haben wir noch keine Verbindung des Selens entdeckt, welche mehr dem einen als dem andern allotropischen Zustand desselben anzugehören scheinen.

Vom *Arsen* kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, As_α, entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem andern erhitzten Gase sich auf die Theile des Sublimationsapparats absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisirt und oxydirt sich an der Luft, besonders bei etwa $+40°$, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere As_β entsteht, wenn man Arsen stark erhitzt oder in einem Gefäfs sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkt nahe gehalten wird, bei welchem das Arsen Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weifs, stark metallglänzend, hat ein gröfseres specifisches Gewicht als das vorhergehende, und ist, auch in dem feinsten Pulver, unveränderlich an der Luft, selbst bei $+70°$ bis $80°$ und zuweilen gar bedeutend über $+100°$ C.

1) *Kongl. Vet. Akad. Handl f.* 1842, *p.* 87. (Annalen, Bd. LIX S. 76, 463 und 539.)

Die arsenige Säure hat die beiden isomeren Modificationen, welche dem entsprechen, und bemerkenswerth genug bilden sich dessen beide Modificationen durch Sublimation unter ganz denselben Umständen, wie die allotropischen Modificationen des Metalls. Die glasartige Säure hat dann As_β zum Radical, und die weifse oder in Octaëdern anschiefsende As_α. Das gröfsere specifische Gewicht von As_β findet sich bei der glasartigen Säure wieder.

Von der Arseniksäure ist uns bisher nur eine isomere Modification bekannt; und so weit sich aus der Analogie mit der Phosphorsäure schliefsen läfst, ist darin $\overset{\text{V}}{As}_\alpha$ das Radical.

Das *Tellur* ist bis jetzt nur noch erst in einer allotropischen Modification bekannt, aber auch in dieser noch wenig untersucht. Dagegen hat sowohl die tellurige als die Tellursäure zwei bestimmte isomere Modificationen, und zwar von solcher Art, dafs sie allotropische Modificationen, ähnlich denen des Kiesels vorauszusetzen scheinen.

Mit *Antimon* ist ganz dasselbe der Fall.

Das *Chrom* dagegen zeigt ein besonders aufklärendes Verhältnifs. Es ist bekannt, dafs das Chrom, reducirt mit Kohle in sehr hoher Temperatur, ein hellgraues Metall giebt, welches weder durch Glühen noch durch Kochen mit Königswasser aufgelöst oder oxydirt werden kann. Es ist nur die Behandlung mit Flufssäure oder das Brennen mit Kali unter Zutritt der Luft oder mit Salpeter, wodurch es wieder auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann, welchen wir mit Cr_β bezeichnen können.

Wenn man dagegen ein von Wasser und Oxyd freies Chromchlorid mit Kalium reducirt, so erhält man ebenfalls ein graues pulverförmiges Metall, welches zwar nicht durch kochendes Wasser oxydirt werden kann, sich aber zwischen +200° und 300° C. entzündet und mit gro-

fser Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, sich auch mit rascher Gasentwicklung in Salzsäure löst. Diefs ist dann Cr_{α}.

Hier haben wir also dasselbe Verhalten wie bei dem Kiesel und damit auch ein ganz übereinstimmendes Verhalten zwischen dem Chromoxyd und der Kieselsäure. Wir haben ein grünes, in Säuren lösliches Chromoxyd, welches, wie die lösliche Kieselsäure, bei höherer Temperatur in das unlösliche übergeht, wie die geglühte Kieselsäure; aber dabei stellt sich, was bei letzterer noch nicht zu beobachten geglückt ist, ein lebhaftes Feuerphänomen ein, welches diesen Uebergang auch bei vielen anderen Körpern charakterisirt. Wenn das Chromoxyd in dieser Modification krystallisirt ist, so ritzt es Glas wie die krystallisirte Kieselsäure. Diese Modification des Chromoxyds ist bekannt in Verbindungen, nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit mehren Basen, und alle diese zeigen dieselbe Indifferenz gegen Reagentien auf nassem Wege, wie sowohl Cr_{β} als das geglühte Oxyd. Beim Chrom kennen wir überdiefs Verbindungen von Cr_{β} mit andern Körpern als der Sauerstoff. H. Rose hat gezeigt, dafs das Chromchlorid in beiden Zuständen in fester Form erhalten werden kann. Das Aussehen ist dasselbe; allein das eine ist leichtlöslich in Wasser, und leicht zersetzbar durch Reagenzien, während das andere unlöslich ist, dem Einflufs der Reagenzien bei niederer Temperatur widersteht. Offenbar haben wir hier ein Chlorid von Cr_{α} und eins von Cr_{β}.

Aber das Chromoxyd hat, aufser den zwei erwähnten isomeren Zuständen, noch einen dritten, nämlich den, worin es ein blaues Hydrat und rothe oder violette Salze mit Säuren giebt, aus welchen es auf nassem Wege in den Zustand des grünen Oxyds übergeht, welches grüne Salze giebt, bei einer Temperatur, die noch nicht bis $+100^{\circ}$ C. zu gehen braucht. In concentrirter Lösung geht es mit der Zeit aus dem Grünen in's Rothe über.

Beruht wohl dieſs auf einen dritten, noch unbekannten allotropischen Zustand des Chroms oder auf andern Umständen?

Weder in der Chromsäure noch in einer von deren bisher bekannten Verbindungen mit Basen hat man Anlaſs, Chrom im Zustand von Cr_β zu vermuthen.

Das *Titan* zeigt ganz dasselbe wie Chrom. Bekannt ist die Unveränderlichkeit der in höherer Temperatur gebildeten rothen Titankrystalle sowohl beim Glühen als bei Behandlung mit Königswasser. Aber Titan, reducirt in niederer Temperatur auf die von H. Rose entdeckte Weise, aus Titanchlorid mit wasserfreiem Ammoniak, entzündet sich leicht beim Erhitzen und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Titansäure, oxydirt sich beim Kochen mit starker Salpetersäure und löst sich leicht in Königswasser.

Die Titansäure hat dem entsprechend ihre zwei isomeren Modificationen, und geht, wie das Chromoxyd, unter einem Feuerphänomen aus der löslichen in die unlösliche über.

Das *Tantal*, reducirt mit Kalium und mit Kohle, zeigt keine Verschiedenartigkeiten, die mit Bestimmtheit vermuthen lieſsen, daſs es sich in verschiedenen allotropischen Zuständen befinde. Das mit Kohle in hoher Temperatur reducirte erfordert zwar eine höhere Temperatur zu seiner Entzündung und eine fortgesetzte äuſsere Erhitzung zu seiner Verbrennung, während das mit Kalium reducirte, an einem Punkt entzündet, rasch zu Tantalsäure verbrennt; allein dieser Unterschied kann von einem mechanischen Zustande herrühren.

Indessen haben beide, die Tantalsäure und das Tantalchlorid, nach Wöhler's Versuchen, isomerische Zustände, welche ganz denen des Chromoxyds und der Titansäure entsprechen, und vermuthen lassen, daſs das Radical entsprechende allotropische Modificationen habe.

Uran, reducirt mit Kalium aus dem Chlorür, ist ei-

ner der brennbarsten einfachen Körper, welcher sich in verdünnten Säuren mit Heftigkeit und Entwicklung von Wasserstoffgas löst. Vergleichen wir diesen Zustand mit dem, welchen Richter von dem Regulus angiebt, den er aus Uranoxyd mit Pulver von getrocknetem Ochsenblut durch anderthalbstündiges Glühen vor der Esse reducirt hatte, der zwar sicher nicht reines Uran war, aber doch hauptsächlich daraus bestand, der sich wohl in Königswasser löste, aber kaum von Salzsäure angegriffen ward, so haben wir das Gegenstück im allotropischen Zustand zu den beiden isomeren Modificationen des löslichen und unlöslichen Uranoxyduls.

Was die *geschmeidigen* Metalle betrifft, so ist es bei ihnen schwerer, entsprechende Verhalten nachzuweisen. Indefs giebt es deren einige, welche Aufmerksamkeit verdienen.

Das *Zinn*, welches in mancher Hinsicht dem Verhalten des Titans folgt, hat ein Oxyd, welches mit der Titansäure isomorph ist, und in ganz denselben zweierlei isomeren Modificationen vorkommt wie die Titansäure. Wenn diese bei der Titansäure auf ungleichen allotropischen Zuständen des Radicals beruhen, so mufs auch dasselbe der Fall seyn bei dem Zinnoxyd, oder, wie es auch genannt zu werden pflegt, der Zinnsäure.

Iridium und *Osmium* können, künstlich reducirt, nicht von dem hohen specifischen Gewicht erhalten werden, welches sie als Producte des Mineralreichs auszeichnet, auch nicht in jenem Zustand von Indifferenz gegen Reagenzien, welcher so weit geht, dafs sie sich nicht einmal in Weifsglühhitze mit andern schmelzenden Metallen verbinden lassen, sondern mit unverändertem Zusammenhang und unveränderter Form davon absondern, wenn das Metall aufgelöst wird. Es glückt uns auch nicht sie durch Kunst in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, so wenig wie die Kohle in Diamant zu verwandeln.

Dagegen verbrennt das Osmium, in der Form, in

der wir es bei unsern Versuchen erhalten, bei Erhitzung leicht zu einem flüchtigen Oxyd. Ueberdiefs hat das Osmium niedrigere Oxyde als dieses. Diese werden durch Wasserstoff ohne äufsere Wärme reducirt, wogegen das flüchtige Oxyd unverändert in Wasserstoffgas sublimirt werden kann, und sich erst reducirt, wenn man das Gemenge von beiden Gasen durch ein glühendes Rohr leitet. Diefs widerstreitet dem gewöhnlichen Verhalten. Die höheren Oxydationsgrade werden leichter durch Wasserstoffgas reducirt als die niedrigen; hier ist's umgekehrt. Kann diefs wohl dadurch erklärt werden, dafs man annimmt, das Osmium befinde sich in dem flüchtigen Oxyde in einem andern allotropischen Zustand als in den niedern Oxydationsstufen? Ich bemerke noch, dafs wenn die Osmiumsäure reducirt wird, z. B. mit schwefliger Säure, nicht dessen niedere Oxyde entstehen, sondern ein ganz anderes niedriges Oxyd, ein blaues und lösliches.

Iridium, reducirt durch Ameisensäure auf nassem Wege, ist, nach Döbereiner, löslich in Königswasser. Das auf trocknem Wege reducirte, obgleich ebenfalls pulverförmig, ist darin unlöslich. So wie es im Mineralreich vorkommt, verbunden mit einem Fünftel Platin, hat es das specifische Gewicht des Platins; aber so wie es durch Kunst erhalten wird, geht sein specifisches Gewicht selten bis 16,0. Versuche über die specifische Wärme der Körper haben zu dem Resultat geführt, dafs deren Atomgewicht, multiplicirt mit der specifischen Wärme ein gleiches Product giebt für alle; es mufs also, bei gleichem Atomgewicht, die specifische Wärme ebenfalls gleich seyn. Bei diesen Untersuchungen hat nicht auf die ungleichen allotropischen Zustände gesehen werden können, aus dem Grunde, weil sie damals ganz unbekannt waren; aber man scheiterte bei der Kohle, welche Allen eine verschiedene specifische Wärme zeigte. Diese Ausnahme stellt sich auch beim Iridium ein. Platin und

Iridium haben gleiches Atomgewicht; sie müfsten also auch gleiche specifische Wärme besitzen. Aber das Platin mit dem specifischen Gewicht 22,55 hat, nach Regnault, die specifische Wärme 0,03243, nahe übereinstimmend mit Dulong und Petit's Versuchen, wogegen das auf künstlichem Wege reducirte Iridium von nicht ganz dem specifischen Gewicht 16,0 eine specifische Wärme von 0,03683 hat, also ein gutes Siebentel mehr. Diefs Iridium unterscheidet sich von dem natürlichen durch Charaktere, welche zwei verschiedene allotropische Zustände bezeichnen, und fügt man hiezu den zuvor erwähnten, in welchem das Iridium sich in Königswasser löst, so sieht es wirklich aus, als hätte das Iridium drei allotropische Zustände; auch zeigen sich beim Studium seiner Verbindungen Ungleichheiten in den Eigenschaften, die wohl darauf deuten können, dafs in ihnen das Iridium in verschiedenen allotropischen Zuständen enthalten sey.

Was aber vom Iridium gilt, mufs aller Analogie nach auch vom Platin, Palladium und Rhodium vermuthet werden, obwohl es bisher der Erfahrung entgangen ist.

Geht man die Eigenschaften der übrigen Metalle durch, so findet man auch hier, hie und da, Spuren von analogen Erscheinungen; aber sie sind noch so wenig durch Versuche verfolgt, dafs man keine sicheren Schlüsse auf ihr Daseyn daraus ziehen kann. Ich will einige anführen.

Das *Kupfer*, reducirt durch Wasserstoffgas bei einer noch nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur, verwandelt sich an der Luft im Kurzen durch seine ganze Masse hin in Kupferoxydul; und wenn man es eine Weile mit einer abgepafsten Menge Schwefel zusammenreibt, so vereinigt es sich damit, nach Böttcher's Erfahrung, unter Feuererscheinung zu Schwefelkupfer. Reducirt man dagegen das Kupferoxyd durch Wasserstoffgas im Glühen, jedoch weit unterhalb der Temperatur, bei welcher das

Kupfer zu erweichen und zu schmelzen beginnt, so bleibt das Kupfer Jahre lang ganz unverändert an der Luft, und läfst sich, ohne Zutritt äufserer Wärme, nicht mit Schwefel verbinden [1]). Eisen, Kobalt und Nickel, unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt, entzünden sich nach dem Erkalten, wenn sie an die Luft kommen, und schüttet man sie sogleich in Wasser, um der Entzündung vorzubeugen, so entzünden sie sich, wenn sie, herausgenommen, nahe zu trocknen beginnen. Vergleicht man diefs Verhalten mit dem in Glühhitze reducirten Eisen und mit Eisen in dem Zustand, wo es als Leiter eines hydro-elektrischen Stroms Sauerstoffgas giebt, ohne sich zu oxydiren, so möchte es wohl aussehen, als rührten diese Verschiedenheiten in den Eigenschaften von etwas anderm her, als von einer Verschiedenartigkeit des mechanischen Zustandes.

Wenn phosphorsaures Eisenoxyd mit Kohle in einer Probirtute reducirt wird, so bekommt man bekanntlich einen Regulus von Phosphoreisen. Beide Bestandtheile desselben gehören zu denen, welche grofse Begierde zur Verbindung mit Sauerstoff haben, und die Producte der Verbindung mit Sauerstoff haben eine ausgezeichnete Neigung zur gegenseitigen Vereinigung. Defsungeachtet wird diese Verbindung, das Phosphoreisen, beim Glühen äufserst schwer oxydirt, gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen, und wenn es von Salpetersäure oxydirt werden soll, mufs diese ganz stark seyn, das Phosphoreisen fein gepülvert und lange damit gekocht werden. Weder des Phosphors noch des Eisens Eigenschaften sind hierin wieder zu erkennen. Die Ursache der Veränderung kann nicht in ihrer Verbindung lie-

1) Bei dieser Gelegenheit mufs ich auch an den Zustand erinnern, in den das Kupfer durch gelindes Glühen in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas versetzt wird. Es ist nach dem Erkalten hellgrau, äufserst spröde, und von körnigem Bruch. Diefs hat gewifs das Ansehen von einem eigenen allotropischen Zustand.

gen, weil ihre Neigung, im oxydirten Zustande verbunden zu bleiben, nach dem gewöhnlichen Verhalten vielmehr ihre Begierde zur Verbindung mit Sauerstoff erhöhen müfste; sie mufs in etwas anderem liegen, und man kann schwerlich auf etwas anderes muthmafsen, als auf einen veränderten allotropischen Zustand, ähnlich dem, welchen wir beim Kiesel, Chrom und Titan mit β bezeichnet haben. Wenn diefs ein richtiger Schlufs ist, so folgt daraus, dafs dieser allotropische Zustand, auch wenn er in unseren Versuchen nicht durch Kunst bei den isolirten Grundstoffen hervorgebracht werden kann, sich doch in den Verbindungen darstellen läfst.

Das *Mangan* hat bekanntlich nach der Reduction mit Kohle in der Esse die Eigenschaft sich zu oxydiren, ohne Zutritt äufserer Wärme, sowohl an der Luft als, unter Wasserstoff-Entwicklung, in Wasser. Aber Sefström hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs wenn es mit Kieselsäure reducirt wird, so dafs man eine Verbindung mit 6 bis 8 Procent Kieselgehalt bekommt, ein Regulus entsteht, welcher im Ansehen nicht von dem gewöhnlichen abweicht, allein nicht nur der eben erwähnten Eigenschaften ermangelt, sondern auch Glühhitze aushält, ohne sich zu oxydiren, und nicht von Königswasser angegriffen wird. Bei einem so überwiegenden Gehalt von Mangan kann aber der Mangel an Oxydirbarkeit nicht dem mechanischen Grunde zugeschrieben werden, dafs eine Haut von Kieselsäure gebildet sey, welche das darunter liegende schütze; denn ein viel kieselhaltigeres Platin löst sich leicht in Königswasser. Der Grund liegt in den veränderten Eigenschaften der Materie, und es scheint als hätte der Kiesel, im Zustand als Si_β, das Vermögen, das Mangan in den Zustand von Mn_β überzuführen, bei einer Temperatur, bei welcher das Mangan für sich seinen ursprünglichen allotropischen Zustand behält.

Wenn aber diefs beim regulinischen Mangan ge-

schieht, so mufs dieses ein entsprechendes Oxydul haben, worin Mn_β Radical ist, und die Kieselsäure mit dem Radical Si_β mufs auch das Manganoxydul in diesen Zustand versetzen, und folglich ein ganz indifferentes kieselsaures Manganoxydul erzeugen können. Dadurch geht ein Licht auf über die Natur des nativen rothen Mangankiesels, $\dot{Mg}^3\ddot{Si}^2$, welches gegen die Einwirkung der stärksten Säuren indifferent ist, auch wenn Salpetersäure als höher Oxydirendes hinzutritt.

Man mufs hier nicht übersehen, dafs das, was bei einem Metalle möglich ist, welches zu den positiveren gehört, das die Wissenschaft kennt, auch bei eben so stark oder stärker positiven eintreten kann, und wir haben sodann eine Erklärung von den vielen Silicaten mit starken Basen, als Alkalien und alkalischen Erden, Manganoxydul, Eisenoxydul u. m. a., welche bei Behandlung auf nassem Wege vollkommen indifferent sind gegen die stärksten Reagenzien.

Daraus würde folgen, dafs alle Grundstoffe einen allotropischen Zustand annehmen können, welcher dem hier angeführten entspricht und mit Bestimmtheit in C_β, Si_β, Cr_β und Ti_β bekannt ist, und dafs, wenn es auch nicht gelingt, einen Grundstoff isolirt in diesen Zustand zu versetzen, es doch geschehen kann, wenn er verbunden ist mit einem andern Grundstoff, der sich leichter in diesen Zustand bringen läfst, sobald die Umstände eintreten, welche den letzteren Grundstoff in den mit β bezeichneten Zustand versetzen.

Auf diese Weise wird es begreiflich, weshalb die auf nassem Wege dargestellten Verbindungen der Antimonsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure u. m. a. mit Metalloxyden so leicht die Basen abgeben, während keine Spur davon ausgezogen werden kann, sobald die Verbindung durch Glühen in den andern Zustand getreten ist, weil der Uebergang des Radicals der Säure in den

den Zustand β auch für das Radical der Base den Uebergang in denselben Zustand mit sich geführt hat.

Ueberblickt man das grofse Feld der bisher bekannten zusammengesetzten unorganischen Körper, so findet man zahlreiche Beispiele von Verbindungen zwischen den Grundstoffen ungleicher Art, welche zu dem hier β genannten Zustand der Radicale zu gehören scheinen, und welche zeigen, dafs der gröfste Theil der bekannten Grundstoffe hierin eintreten könne. So z. B. zeigt das indifferente Chromchlorid, dafs Salzbildner an diesem Zustand Theil nehmen können.

Die Schwerverbrennlichkeit der Stickstoffkohle kann davon herrühren, dafs sie Kohle in der Form von C_β enthält. Aber die Schwerverbrennlichkeit des Phosphorstickstoffs läfst sich nicht anders erklären als dadurch, dafs der Phosphor darin, wie im Phosphoreisen, in dem indifferenten Zustand ist, den wir mit β bezeichnet haben. Will man weiter gehen, so läfst sich vermuthen, dafs die vollkommene Indifferenz des Stickstoffs zu Verbindungen darin liege, dafs er sich immer in diesem Zustande befindet, und dafs, wenn er sich mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbindet, Umstände ihn aus diesem versetzen müssen.

Unter andern Körpern sind in dieser Hinsicht bemerkenswerth die neulich von Balmain entdeckten Verbindungen von Bor und Stickstoff mit Metallen. Selbst Kaliumverbindungen sind unlöslich in Wasser, Säuren, Königswasser, werden beim Glühen in trockner Luft nicht oxydirt, und beim gelinden Glühen in einem Strom von trocknem Chlorgas nicht verändert.

Was ich so eben vorgetragen, ist sicherlich all zu sehr eine Ernte für das Feld von Vermuthungen; allein dennoch scheinen die von mir aufgestellten Ansichten nicht ganz allen Grundes zu entbehren. Der Gegenstand verdient in Ueberlegung genommen zu werden, und wenn mehre Forscher dazu kommen, demselben ihre Aufmerk-

samkeit zu schenken, wird sicher das Zugewagte in den von mir aufgestellten Vermuthungen ausgesondert, aber auch das Gegründete darin bedeutend erweitert werden.

II. *Ueber die Gesetze der Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom;* *von M. E. Lenz.*

(Aus dem Bulletin der phys. math. Klasse der St. Petersburger Academie, *T. II p.* 161 [1]).

Wärmeentwicklung in Drähten.

17) In dem Früheren habe ich zuerst die Richtigkeit des Gesetzes der Tangenten für meinen Nervander'schen Multiplicator bewiesen, indem ich mich der drei mir bisher bekannten Methoden zur Berichtigung desselben bediente. Die erste besteht in der Vergleichung der Abweichungen, die ein und derselbe Strom auf die Nadel hervorbringt bei verschiedenen Azimuthen der Windungen gegen den magnetischen Meridian; sie ist zuerst von Nervander in Anwendung gebracht, ihr Princip von ihm in der Versammlung der Naturforscher zu Bonn auseinandergesetzt, und von Moser in Dove's Repertorium (Theil I S. 261) kurz angedeutet worden; seit acht Jahren kenne ich sie durch Mittheilung des Erfinders und durch eine gemeinschaftlich mit ihm angestellte Prüfung seines Dosenmultiplicators, und seit der Zeit habe ich mich ihrer stets mit dem gröfsten Nutzen bedient. — Die zweite Methode war die der Sinusbussole, die bekanntlich zuerst von Pouillet und nach ihm von vielen Anderen in der Galvanometrie benutzt worden ist. — Die dritte endlich bestand in der Vergleichung des Galvanometers mit chemischer Action bei ein und demselben constanten Strom; eine solche Vergleichung ist

1) Fortsetzung des Aufsatzes in dies. Ann. Bd. LIX S. 203 und 407.

zuerst von Jacobi in der von mir schon oben citirten Abhandlung ausgeführt worden.

Seit der Zeit hat Hr. Poggendorff ebenfalls eine Methode angegeben, um einen Multiplicator, dessen Gesetz der Ablenkung nicht bekannt ist, empirisch zu berichtigen und hiernach eine Correctionstabelle für ihn zu entwerfen. Diese Methode ist aber offenbar die nur in abgeänderter Form dargestellte Methode Nervander's, wie ich sie im Obigen angewendet habe, und ich mufs sie hier für ihn vindiciren. Die Anwendung seines Princips auf die empirische Berichtigung liegt auf der Hand, und ist auch sowohl von ihm, als von mir öfters ausgeführt worden, von mir namentlich, wenn die Ablenkungen über 40° gingen.

Nachdem ich die Richtigkeit meines Multiplicators bis zu Ablenkungen von 40° aufser Zweifel gesetzt hatte, suchte ich zu zeigen, dafs man den Widerstand des Ueberganges bei Stromberechnungen der galvanischen Kette aufser Acht lassen dürfe, und statt dessen nur eine Polarisation der Platten zu berücksichtigen brauche. — Die zunächst folgenden Untersuchungen sind übrigens von dem letzten Satze ganz unabhängig und setzen nur einen richtigen Multiplicator voraus.

18) Meine Untersuchungen über die Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom zerfallen in zwei Abtheilungen, in die Bestimmung dieser Wärmeentwicklung, wenn keine chemische Zersetzung damit verbunden ist, und diejenige Wärmeentwicklung, wo letztere vorhanden ist.

Zur Entscheidung der Fragen im ersten Falle bestimmte ich die Wärmeentwicklung beim Durchgang des Stromes durch metallische Drähte. Es diente hierzu der Apparat Taf. I Fig. 10.

Auf dem Brette NO ist in der Mitte der für die umgekehrt gestellte Glasflasche GH eingeschliffene Glasstöpsel AB befestigt, so dafs auf ihn die Flasche GH

vermittelst etwas Fett zwischen dem Pfropfen und der Flasche luft- und wasserdicht aufgesetzt werden konnte. — Eine in der Figur fortgelassene Messingklemme drückt den unteren horizontalen Rand der Flasche an das Brett an, so dafs die Flasche auch bei heftigem Bewegen des Apparats nicht hinabfällt. Die Flasche hat oben, also eigentlich in ihrem Boden, ein cylindrisches eingeschliffenes Loch I, in welches ein Kork gesteckt wird, durch den das Thermometer KL mit der Kugel in die Mitte der Flasche hineinreicht. Das Thermometer trägt eine Theilung in $\frac{1}{5}$ Grad auf der Röhre selbst mit dem Diamanten eingeritzt, so dafs $\frac{1}{25}$ Grad mit aller Sicherheit abgelesen werden kann; es ist sehr sorgfältig calibrirt. Die Kugel desselben kann durch Verschieben des Rohrs im Kork mit Leichtigkeit auf jede Höhe gebracht werden. Durch den Glasstöpsel AB sind zwei Platindrähte, C und D, hindurchgebohrt und festgekittet, welche in Form zweier Kegel in die Flasche hineinreichen; auf diese Kegel können zwei Platinklötzchen, die auf ihnen abgeschliffen sind, gesteckt werden.

Der Draht, welcher erwärmt werden soll, ist vorläufig um einen cylindrischen, 1 bis 2 Linien dicken Stift zu einer Spirale gewunden, und mit seinen Enden zwischen Platinkegel und Klötzchen eingeklemmt, und hält sich durch seine Elasticität aufrecht, wie die Figur es zeigt, ohne mit seinen Windungen sich irgend wo zu berühren. Die unteren Enden der Platinkegel sind an Kupferdrähte gelöthet, die in das Brett eingelassen sind und an ihren Enden Klemmschrauben tragen, vermittelst welcher die Verbindung mit der galvanischen Batterie bewirkt wird. Als solche dient eine Daniell'sche von 24 Paar. In die Flasche wurde die Flüssigkeit gegossen, deren Erwärmung durch den Draht am Thermometer bestimmt wurde; die Höhe der Flüssigkeit in der Flasche war so grofs, dafs der ganze Draht untergetaucht war. Diese Flüssigkeit bestand aus Spiritus von circa

85 bis 86 Proc. Alkohol, indem Wasser, selbst destillirtes, einen so guten Leiter abgab, dafs ein Theil des Stroms durch dasselbe hindurchging, was sogleich an einer schwachen Gasentwicklung am Drahte zu erkennen war. Der Spiritus dagegen gab keine Spur von Gasentwicklung, und bei genauer Besichtigung des Drahts mit der Loupe, während der Strom hindurchging, sah man nur durch Verschiedenheit der Strahlenbrechung die erwärmte Flüssigkeit von allen Theilen des erwärmenden Drahts emporsteigen. Nur in einem Falle war der angewendete und geglühte Neusilberdraht mit einer solchen schmutzigen Oberfläche überzogen, dafs er auch im destillirten Wasser keine Gasentwicklung gab.

Die Art, wie mit diesem Apparate die Versuche angestellt wurden, war die folgende: Nachdem die Drahtspirale in den Apparat hineingesetzt und der Spiritus nach einem bestimmten Maafse eingefüllt worden war, wurde der Apparat zugleich mit dem Multiplicator, dem Agometer (*A*) und der Daniell'schen Batterie zur Kette verbunden; ein Gehülfe hielt mit dem Agometer den Strom beständig bei einer bestimmten Stärke, und ich selbst beobachtete am Chronometer das Steigen des Thermometers im Spiritus. Dabei brachte ich, durch ein Herumdrehen des Apparats in einem kleinen Kreise, die Flüssigkeit in eine fortwährende rotirende Bewegung, wodurch die Temperatur im Innern derselben in allen Theilen eine beständig gleichmäfsige war. Auf diese Weise geschah das Steigen des Thermometers sehr regelmäfsig, während bei Unterlassung dieser beständigen Mischung das Thermometer sprungweis stieg und das Resultat der Beobachtung ein ganz unsicheres wurde. — War die Erwärmung bis auf einen Grad gestiegen, über welchen hinaus ich sie nicht treiben wollte, und über welchen ich sogleich das Nähere mittheilen werde, so wurde der Strom unterbrochen und der Stand des Agometers abgelesen; dann ward die Kette wiederum, aber mit Weg-

lassung des Erwärmungsapparates, geschlossen, der Strom auf die alte Gröfse gebracht und der dazu nöthige Stand des Agometers abgelesen; dann ward der Apparat wieder eingeschaltet, dann wieder weggelassen und zuletzt nochmals eingeschaltet. So erhält man für denselben Strom drei Ablesungen des Agometers mit eingeschaltetem Erwärmungsapparat und zwei ohne denselben. Aus beiden wurde das Mittel genommen; ersteres von letzterem abgezogen, gab den Leitungswiderstand des Erwärmungsapparats in der Einheit einer Agometerwindung, welche Einheit nach dem Obigen die von mir für alle Widerstände festgesetzte Einheit ist. Dieser Widerstand des Apparats bestand aus drei Theilen, dem Widerstande der kupfernen Zuleitungsdrähte, der Platinkegel und der zu untersuchenden Spirale. Der erste dieser Widerstände ist gegen die übrigen völlig zu vernachlässigen, da die kupfernen Drähte im Ganzen nur 4 Zoll lang waren und mehr als 1 Linie dick; der Widerstand der Platinkegel, die ebenfalls nahezu eine Linie dick und dabei nur etwas über einen Zoll lang waren, ist ebenfalls fast Null. Uebrigens wäre dieser Widerstand der Platinkegel, selbst wenn er nicht für Null angesehen werden dürfte, dennoch von keinem Einflusse auf das Resultat, da ihre Erwärmung gröfstentheils der Flüssigkeit mitgetheilt wird, und dabei sich genau nach denselben Gesetzen richtet, wie die des Drahts; dieses wird aus dem Nachfolgenden noch deutlicher hervorgehen.

Nach Beendigung jeder dieser Versuche ward das Gewicht des ganzen Apparats in Grammen bestimmt, so wie das Gewicht des leeren Apparats; der Unterschied beider Gewichte gab die Quantität der gebrauchten Flüssigkeit. Ein Alkoholometer bestimmte an jedem Tage den Gehalt des Spiritus an Alkohol.

19) Ehe ich die Beobachtungen selbst auseinandersetze, werde ich einige theoretische Betrachtungen vorausschicken, durch die ich mich bei den Beobachtungen habe leiten lassen.

Es sey eine Flüssigkeitsmasse Q gegeben, ihre specifische Wärme sey s, und innerhalb derselben befinde sich eine constant-wirkende Wärmequelle, die in der Zeiteinheit eine Quantitäteinheit von der specifischen Wärme 1 eine Erwärmung w mittheilt, so ist die Erwärmung, welche dieselbe Wärmequelle in unserem Flüssigkeitsquantum Q hervorbringt, $=\frac{w}{Qs}=k$. Nun befinde sich Q in einem Mittel, welches die Temperatur U hat, und aus dem es in der Zeiteinheit so viel Wärme erhält, dafs wenn der Temperaturunterschied 1° bliebe, der Wärmegewinn so grofs wäre, dafs ein eben so grofses Quantum Q dadurch um m^0 erwärmt würde. Es sey angenommen, die Anfangstemperatur von Q sey $=u_0$ und niedriger als das Mittel, wie grofs wird die Temperatur u nach der Zeit t seyn?

Nehmen wir an, dafs der Wärmegewinn nach dem Newton'schen Gesetze dem Temperaturunterschiede proportional sey (was hier für geringe Unterschiede immer angenommen werden darf), und dafs die Masse Q in allen Theilen eine gleiche Temperatur habe (was durch das beständige Rotiren der Flüssigkeit bewirkt wurde), so können wir folgendermafsen schliefsen:

Wenn für die Zeit t die Temperatur u ist, so ist für die unendlich kleine Zeit dt die Zunahme der Temperatur $=du$; die Zunahme rührt aus zwei Ursachen her, *erstens* aus der Erwärmung durch die Wärmequelle, welche durch kdt angedeutet wird, und *zweitens* durch Erwärmung an dem umgebenden Mittel, die durch $m(U-u)dt$ ausgedrückt wird; folglich ist:

$$du=kdt+m(U-u)dt=[k+m(U-u)]dt,$$

oder:

$$dt=\frac{du}{k+m(U-u)}$$

und das Integral:

$$t=C-\frac{1}{m}log\Big(k+m(U-u)\Big):$$

da nun für $t=o$ die Anfangstemperatur von $U=u_0$ ist, so haben wir:

$$t=\frac{1}{m}\,log\,\frac{k+m(U-u_0)}{k+m(U-u)}.$$

Es fragt sich nun, ob man nicht durch gewisse Combinationen bei der Beobachtung der Erwärmung den Einfluſs des umgebenden Mittels ganz eliminiren könne? Wäre dieses der Fall gewesen, so würden wir in der Zeit t offenbar eine Erwärmung kt erhalten haben, woraus also die Bedingung $u-u_0=kt$ oder $t=\frac{u-u_0}{k}$ erhält; es ist also für diesen Fall:

$$\frac{u-u_0}{k}=\frac{1}{m}.log\,\frac{k+m(U-u_0)}{k+m(U-u)},$$

oder wenn man $\frac{m}{k}=\mu$ setzt:

$$\mu(u-u_0)=log\,\frac{1+\mu(U-u_0)}{1+\mu(U-u)},$$

oder:

$$e^{\mu(u-u_0)}=\frac{1+\mu(U-u_0)}{1+\mu(U-u)}.$$

Entwickeln wir die Ausdrücke auf beiden Seiten in Reihen, so ist:

$$1+\mu(u-u_0)+\frac{\mu^2}{2}(u-u_0)^2+\frac{\mu^3}{2.3}(u-u_0)^3+\ldots$$
$$=1+\mu(u-u_0)-\mu^2(u-u_0)(U-u)+\mu^3(u-u_0)(U-u)^2.$$

Ist nun μ eine kleine Gröfse, d. h. geschieht die Erwärmung der Flüssigkeit durch die beständige Wärmequelle viel rascher, als die durch das umgebende Mittel, so können wir die dritten Potenzen von μ vernachlässigen, und dann erhalten wir aus obiger Gleichung:

$$\frac{u-u_0}{2}=-(U-u),$$

oder:

$$u-U=U-u\ldots\ldots\ldots(A)$$

d. h. die anfängliche Temperatur der sich erwärmenden Quantität Q muſs eben so viel unter der Temperatur

des umgebenden Mittels stehen, als die Endtemperatur über ihr steht. Dann gewinnt die Masse Q von dem umgebenden Mittel eben so viel, als sie nachher, wenn ihre Temperatur höher ist, wieder verliert. Nur müssen die Temperaturen nicht *viel* über oder unter der des umgebenden Mittels seyn.

20) Da das Verfahren bei allen meinen Versuchen stets dasselbe blieb, so will ich es hier an einem willkührlich gewählten Beispiele erläutern. Es wurde die Erwärmung bestimmt, welche eine Kupferspirale in dem sie umgebenden Spiritus hervorbrachte bei einem Strom von 35° am Multiplicator. Die Temperatur der Luft während dieses Versuches war 16°,0 R. Es wurde eine Flasche mit Spiritus zuvor durch Eiswasser auf etwa 7° erkältet, dann das bestimmte Volum in den Apparat gegossen, das Thermometer hineingesetzt, der Apparat in die Kette und der Strom vermittelst des Agometers am Multiplicator auf 35° gebracht. Ich beobachtete hierauf, bei beständigem Rotiren der Flüssigkeit, am Chronometer die Momente, wo das Thermometer 10° zeigte, dann 11, 12, 13, 14 und 15; da bei 15° das Thermometer an der Temperatur des Mittels =16° um 1° abstand, so machte ich die nächste Beobachtung als die Temperatur um eben so viel höher stand als 16, also bei 17, und dann weiter bei 18, 19, 20, 21 und 22. Hierauf zog ich die Zeit für 15 an der von 17 ab, die für 14 an der für 18 u. s. w., und erhielt auf diese Weise die Erwärmungen für sechs Zeitintervalle, von denen jeder eben so viel Grade über als unter dem umgebenden Mittel umfafste. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Zahlen:

für	12°	ist	die	Zeit	der	Erwärmung	6,53	Minuten
-	10	-	-	-	-	-	5,42	-
-	8	-	-	-	-	-	4,30	-
-	6	-	-	-	-	-	3,25	-
-	4	-	-	-	-	-	2,22	-
-	2	-	-	-	-	-	1,05	-

Ich setze nun die Zeit, die auf 1° verwendet wird, $=\tau$, so erhalte ich folgende sechs Gleichungen:

$$12\tau = 6{,}53$$
$$10\tau = 5{,}42$$
$$8\tau = 4{,}30$$
$$6\tau = 3{,}25$$
$$4\tau = 2{,}22$$
$$2\tau = 1{,}05,$$

woraus ich nach der Methode der kleinsten Quadrate τ berechne. Setze ich diesen Werth statt x in die obigen Gleichungen, so erhalte ich die berechneten Werthe für die Zeiten der verschiedenen Erwärmungen; die Differenzen derselben und der beobachteten zeigen mir an, ob die Temperaturen nicht zu viel von der des Mediums entfernt waren, oder ob man unsere obige Formel 19 (A) für sie gelten lassen könne.

Für unser Beispiel findet sich $\tau = 0{,}5419$, und hiermit

Erwärmungszeiten beobachtet.	berechnet.	Differenz.
6,50	6,53	+0,03
5,42	5,42	+0,00
4,33	4,30	−0,03
3,25	3,25	−0,00
2,17	2,22	+0,05
1,08	1,05	−0,03.

Aus den Differenzen und der völlig regellosen Vertheilung der Zeichen bei denselben ersieht man, dafs die Erwärmungen in Gränzen fallen, wo der Einfluſs des Mittels durch diese Beobachtungsart ganz eliminirt wird.

Zuletzt wurde das Gewicht der Flüssigkeit $Q = 90{,}174$ Gran bestimmt, der Widerstand des Drahts $\lambda = 5{,}406$ und der Alkoholgehalt des Spiritus Sp.$= 85{,}1$.

Die Form, unter welcher ich obige Reihe im Nachfolgenden darstellen werde, ist nun die folgende; die Ströme sind nicht in Graden, sondern in der früher von uns festgesetzten Einheit angegeben.

Kupferdraht.

Strom 40,12.

Erw.	Zeit d. Erw. in Minuten. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
12°	6,53	6,50	+0,03	$\tau = 0{,}5419$
10	5,42	5,42	0,00	$\lambda = 5{,}406$
8	4,30	4,33	—0,03	$Q = 90{,}174$ Grm.
6	3,25	3,25	0,00	Sp. = 85,1 Proc.
4	2,22	2,17	+0,05	
2	1,05	1,08	—0,03	

Die angewandten Drähte waren von Kupfer, Eisen, Platin, Neusilber, letzteres von drei verschiedenen Durchmessern, die ich mit I, II, III bezeichnen will; I war der feinste. Die Drähte von Kupfer, Eisen I, Platin, Neusilber I waren durch dasselbe Loch gezogen, hatten also gleiche Durchmesser, Neusilber II war dicker als I, und III noch dicker.

21) Ich halte es für's Beste zuvörderst alle angestellten Beobachtungen folgen zu lassen, da ich sie zur Herleitung der Resultate auf verschiedene Weise zu combiniren gedenke.

Neusilber I.

Strom 15,35.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobacht.	Berechn.	Differenz.	
1	10°	5,28	5,27	+0,01	
	8	4,22	4,22	0,00	$\tau = 0{,}5271$
	6	3,15	3,16	—0,01	$\lambda = 36{,}294$
	4	2,10	2,11	—0,01	$Q = 89{,}723$
	2	1,05	1,05	0,00	Sp. = 87,0
(*A*) 2	10°	5,32	5,28	+0,04	
	8	4,22	4,23	—0,01	$\tau = 0{,}5285$
	6	3,15	3,17	—0,02	$\lambda = 36{,}545$
	4	2,08	2,11	—0,03	$Q = 89{,}514$
	2	1,05	1,06	—0,01	
3	10°	5,27	5,26	+0,01	
	8	4,23	4,21	+0,02	$\tau = 0{,}5261$
	6	3,13	3,16	—0,03	$\lambda = 37{,}179$
	4	2,08	2,10	—0,02	$Q = 87{,}787$
	2	1,05	1,05	0,00	

Im Mittel aus allen drei Reihen $\tau = 0{,}5272$, $\lambda = 36{,}673$, $Q = 89{,}675$, Sp. = 87 Proc.

Strom 10,10.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
1	10°,8	14,85	14,82	+0,03	$\tau=1{,}373$
	8 ,8	12,10	12,08	+0,02	$\lambda=35{,}122$
	6 ,8	9,30	9,33	—0,03	$Q=89{,}930$
	4 ,8	6,57	6,59	—0,02	Sp.=85,7
	2 ,8	3,85	3,84	+0,01	
	0 ,8	1,10	1,10	0,00	
(*B*) 2	8°,8	11,68	11,69	—0,01	$\tau=1{,}326$
	6 ,8	9,02	9,02	0,00	$\lambda=35{,}177$
	4 ,8	6,35	6,37	—0,02	$Q=90{,}020$
	2 ,8	3,70	3,71	—0,01	
	0 ,8	1,02	1,06	—0,04	

Im Mittel aus beiden Reihen (*B*) $\tau=1{,}3495$, $\lambda=35{,}150$, $Q=89{,}975$, Sp.=85,7.

Strom 15,35.

1	10°,4	5,97	5,93	+0,04	$\tau=0{,}5706$
	8 ,4	4,75	4,79	—0,04	$\lambda=35{,}204$
	6 ,4	3,63	3,65	—0,02	$Q=89{,}989$
	4 ,4	2,52	2,51	+0,01	Sp.=85,7
	2 ,4	1,37	1,37	0,00	
(*C*) 2	10°,6	6,05	6,07	—0,02	$\tau=0{,}7516$
	8 ,6	4,92	4,92	0,00	$\lambda=35{,}192$
	6 ,6	3,78	3,78	0,00	$Q=90{,}056$
	4 ,6	2,73	2,63	+0,10	
	2 ,6	1,42	1,49	—0,07	

Im Mittel aus beiden Reihen (*C*) $\tau=0{,}5711$, $\lambda=35{,}198$, $Q=90{,}024$, Sp.=85,7.

Strom 20,85.

1	10°,6	3,17	3,19	—0,02	$\tau=0{,}3007$
	8 ,6	2,55	2,59	—0,04	$\lambda=35{,}338$
	6 ,6	2,05	1,98	+0,07	$Q=90{,}140$
	4 ,6	1,42	1,38	+0,04	Sp.=85,7
	2 ,6	0,75	0,78	—0,03	
(*D*) 2	10°,4	3,15	3,11	+0,04	$\tau=0{,}2998$
	8 ,4	2,52	2,51	+0,01	$\lambda=35{,}298$
	6 ,4	1,87	1,91	—0,04	$Q=90{,}146$
	4 ,4	1,27	1,31	—0,04	
	2 ,4	0,70	0,72	—0,02	

Im Mittel aus beiden Reihen (*D*) $\tau=0{,}3002$, $\lambda=35{,}318$, $Q=90{,}143$, Sp.=85,7.

Neusilberdraht II.

Strom 15,35.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
1	10°,4	9,52	9,53	—0,01	$\tau=0{,}9162$
	8 ,4	7,70	7,70	0,00	$\lambda=22{,}088$
	6 ,4	5,87	5,87	0,00	$Q=90{,}360$
	4 ,4	4,03	4,03	0,00	Sp.=86,4
	2 ,4	2,17	2,20	—0,03	
(*E*) 2	10°,4	9,60	9,64	—0,04	$\tau=0{,}9216$
	8 ,4	7,82	7,79	+0,03	$\lambda=22{,}095$
	6 ,4	5,93	5,93	0,00	$Q=90{,}309$
	4 ,4	4,10	4,08	+0,02	
	2 ,4	2,22	2,22	0,00	

Im Mittel aus beiden Reihen (*E*) findet sich:
$\tau=0{,}9189$, $\lambda=22{,}091$, $Q=90{,}335$, Sp.=86,4.

Strom 20,85.

1	10°,4	4,97	4,97	0,00	$\tau=0{,}4782$
	8 ,4	4,00	4,02	—0,02	$\lambda=22{,}053$
	6 ,4	3,08	3,06	+0,02	$Q=90{,}172$
	4 ,4	2,10	2,10	0,00	Sp.=86,4
	2 ,4	1,15	1,15	0,00	
(*F*) 2	10°,4	5,10	5,10	0,00	$\tau=0{,}4843$
	8 ,4	4,12	4,12	0,00	$\lambda=22{,}039$
	6 ,4	3,13	3,14	—0,01	$Q=90{,}254$
	4 ,4	2,15	2,16	+0,01	
	2 ,4	1,17	1,18	—0,01	

Im Mittel aus beiden Reihen (*F*) finden sich:
$\tau=0{,}4813$, $\lambda=22{,}046$, $Q=90{,}213$, Sp.=86,4.

Strom 26,71.

1	10°	2,88	2,89	—0,01	$\tau=0{,}2891$
	8	2,32	2,31	+0,01	$\lambda=22{,}171$
	6	1,72	1,73	—0,01	$Q=90{,}186$
	4	1,18	1,16	+0,02	Sp.=86,4
	2	0,60	0,58	+0,02	
(*G*) 2	10°,4	2,98	2,98	0,00	$\tau=0{,}2876$
	8 ,4	2,42	2,40	+0,02	$\lambda=22{,}186$
	6 ,4	1,82	1,83	—0,01	$Q=90{,}286$
	4 ,4	1,25	1,26	—0,01	
	2 ,4	0,65	0,69	—0,04	

Im Mittel aus beiden Reihen (*G*) findet sich:
$\tau=0{,}2883$, $\lambda=22{,}178$, $Q=90{,}236$, Sp.=86,4.

Eisenspirale.

Strom 33,08.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
1	9°,2	4,03	4,04	−0,01	
	7 ,2	3,20	3,16	+0,04	$\tau = 0{,}4391$
	5 ,2	2,28	2,28	0,00	$\lambda = 9{,}105$
	3 ,2	1,38	1,40	−0,02	$Q = 89{,}204$
	1 ,2	0,47	0,53	−0,06	Sp. = 85,3
(*N*) 2	10°,8	4,65	4,67	−0,02	
	8 ,8	3,82	3,81	+0,01	$\tau = 0{,}4329$
	6 ,8	2,97	2,94	+0,03	$\lambda = 9{,}578$
	4 ,8	2,08	2,08	0,00	$Q = 89{,}779$
	2 ,8	1,22	1,21	+0,01	
3	11°,4	4,97	4,95	+0,02	
	9 ,4	4,07	4,08	−0,01	$\tau = 0{,}4339$
	7 ,4	3,18	3,21	−0,03	$\lambda = 9{,}417$
	5 ,4	2,32	2,34	−0,02	$Q = ?$
	3 ,4	1,57	1,47	+0,10	
	1 ,4	0,67	0,61	+0,06	

Im Mittel aus allen drei Reihen (*N*) findet sich:
$\tau = 0{,}4353$, $\lambda = 9{,}367$, $Q = 89{,}492$, Sp. = 85,3.

Kupferspirale,

Strom 26,71.

1	8°,8	11,67	11,58	+0,09	
	6 ,8	8,87	8,95	−0,08	$\tau = 1{,}316$
	4 ,8	6,28	6,32	−0,04	$\lambda = 5{,}233$
	2 ,8	3,68	3,68	0,00	$Q = 90{,}187$
	0 ,8	1,07	1,05	+0,02	Sp. = 86,4
(*P*)					
2	8°,6	11,05	11,06	−0,01	
	6 ,6	8,52	8,49	+0,03	$\tau = 1{,}286$
	4 ,6	5,95	5,92	+0,03	$\lambda = 5{,}218$
	2 ,6	3,27	3,34	−0,07	$Q = 90{,}195$
	0 ,6	0,80	0,77	+0,03	

Im Mittel aus beiden Reihen (*P*) finden sich:
$\tau = 1{,}301$, $\lambda = 5{,}225$, $Q = 90{,}191$, Sp. = 86,4.

Strom

Strom 33,08.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
(*Q*) 1	10°,8	9,00	9,00	0,00	$\tau=0{,}8335$
	8 ,8	7,30	7,33	−0,03	$\lambda=5{,}236$
	6 ,8	5,67	5,67	0,00	$Q=89{,}781$
	4 ,8	4,05	4,00	+0,05	Sp.=86,4
	2 ,8	2,38	2,33	+0,05	
2	10°,8	9,02	9,04	−0,02	$\tau=0{,}8373$
	8 ,8	7,40	7,37	+0,03	$\lambda=5{,}210$
	6 ,8	5,73	5,69	+0,04	$Q=89{,}950$
	4 ,8	4,07	4,02	+0,05	
	2 ,8	2,33	2,34	−0,01	

Im Mittel aus beiden Reihen (*Q*) finden sich:
$\tau=0{,}8354$, $\lambda=5{,}223$, $Q=89{,}825$, Sp.=86,4.

Strom 40,12.

(*R*) 1	9°,4	5,40	5,39	+0,01	$\tau=0{,}5729$
	7 ,4	4,22	4,24	−0,02	$\lambda=5{,}226$
	5 ,4	3,12	3,09	+0,03	$Q=89{,}641$
	3 ,4	1,92	1,95	−0,03	Sp.=86,4
	1 ,4	0,75	0,80	−0,05	
2	12°,2	6,97	7,04	−0,07	$\tau=0{,}5771$
	10 ,2	5,95	5,89	+0,06	$\lambda=5{,}238$
	8 ,2	4,78	4,73	+0,05	$Q=89{,}853$
	6 ,2	3,57	3,58	−0,01	
	4 ,2	2,42	2,42	0,00	
	2 ,2	1,25	1,27	−0,02	

Im Mittel aus beiden Reihen (*R*) finden sich:
$\tau=0{,}5750$, $\lambda=5{,}232$, $Q=89{,}747$.

Strom 48,07.

(*S*) 1	10°,4	3,95	3,94	+0,01	$\tau=0{,}3793$
	3 ,4	3,18	3,19	−0,01	$\lambda=5{,}268$
	6 ,4	2,43	2,43	0,00	$Q=89{,}768$
	4 ,4	1,68	1,67	+0,01	Sp.=86,4
	2 ,4	0,88	0,91	−0,01	
2	10°,6	4,07	4,06	+0,01	$\tau=0{,}3826$
	8 ,6	3,28	3,29	−0,01	$\lambda=5{,}267$
	6 ,6	2,53	2,52	+0,01	$Q=90{,}190$
	4 ,6	1,75	1,76	−0,01	
	2 ,6	0,98	0,99	−0,01	

Im Mittel aus beiden Reihen (*S*) findet sich:
$\tau=0{,}3810$, $\lambda=5{,}267$, $Q=89{,}979$.

Mit einer andern Spiritussorte und viel früher, wurde nachfolgende Reihe beobachtet:

Strom 40,12.

	Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
1	11°	5,90	5,96	—0,06	$\tau=0{,}5421$
	9	4,90	4,88	+0,02	$\lambda=5{,}341$
	7	3,82	3,79	+0,03	$Q=90{,}237$
	5	2,78	2,71	+0,06	Sp.=85,1
	3	1,62	1,63	—0,01	
	1	0,58	0,54	+0,04	
(*T*) 2	12°	6,53	6,50	+0,03	$\tau=0{,}5419$
	10	5,42	5,42	0,00	$\lambda=5{,}406$
	8	4,30	4,33	—0,03	$Q=90{,}174$
	6	3,25	3,25	0,00	
	4	2,22	2,17	+0,05	
	2	1,05	1,08	—0,03	
3	12°,6	6,78	6,85	—0,07	$\tau=0{,}5438$
	10 ,6	5,78	5,76	+0,02	$\lambda=5{,}392$
	8 ,6	4,70	4,68	+0,02	$Q=90{,}544$
	6 ,6	3,65	3,59	+0,06	
	4 ,6	2,52	2,50	+0,02	
	2 ,6	1,43	1,41	+0,02	

Im Mittel aus diesen drei Reihen (*T*) findet sich:
$\tau=0{,}5436$, $\lambda=5{,}380$, $Q=90{,}319$.

Unter den vielen im Anfang von mir angestellten Versuchen, wo die zu erwärmende Flüssigkeit destillirtes Wasser war, finden sich einige mit einem Neusilberdraht angestellte, wo durchaus keine Wasserzersetzung zu bemerken war, wo man also annehmen kann, dafs der ganze Strom durch die Metallspirale hindurch ging. Die Oberfläche dieses Drahtes war schwärzlich vom Glühen vor dem Ziehen. Diese Reihen sind folgende:

Neusilberdraht.

Strom 57,29.

Erwärm.	Zeit der Erwärmung. Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.	
11°,7	7,52	7,38	+0,14	$\tau = 0{,}6314$
10 ,0	6,25	6,31	—0,06	$\lambda = 4{,}220$
8 ,0	4,90	5,05	—0,15	$Q = 105{,}889$
6 ,0	3,80	3,79	+0,01	
4 ,0	2,58	2,53	+0,05	
2 ,0	1,25	1,26	—0,01	

Strom 48,07.

1	12°,52	10,83	10,02	+0,01	$\tau = 0{,}8640$
	8 ,08	6,92	6,98	—0,06	$\lambda = 4{,}22$
	6 ,08	5,33	5,26	+0,07	$Q = 105{,}86$
	4 ,08	3,50	3,53	—0,03	
	2 ,00	1,75	2,02	—0,27	
2	10°	8,75	8,92	+0,17	$\tau = 0{,}8917$
	8	7,25	7,13	—0,12	$\lambda = 4{,}240$
	6	5,42	5,35	—0,07	$Q = 105{,}35$
	4	3,58	3,57	+0,01	
	2	1,92	1,78	—0,14	

Im Mittel aus den Reihen 1 und 2 findet sich:
$\tau = 0{,}8778$, $\lambda = 4{,}23$, $Q = 105{,}60$.

Strom 40,12.

10°,9	14,00	13,90	—0,01	$\tau = 1{,}273$
9 ,8	12,42	12,47	+0,05	$\lambda = 4{,}237$
7 ,8	9,92	9,93	—0,06	$Q = 105{,}921$
5 ,8	7,25	7,38	+0,13	
3 ,8	4,92	4,84	—0,08	
1 ,8	2,25	2,29	+0,04	

Strom 33,08.

10°,3	19,50	19,36	+0,14	$\tau = 1{,}880$
7 ,2	13,33	13,53	—0,20	$\lambda = 1{,}527$
5 ,2	9,83	9,77	+0,06	$Q = 105{,}401$
3 ,2	5,97	6,01	—0,04	
1 ,2	2,28	2,26	+0,02	

Strom 20,85.

7°,2	35,42	35,21	—0,21	$\tau = 4{,}8901$
5 ,2	25,33	25,43	+0,10	$\lambda = 4{,}206$
3 ,2	15,33	15,65	+0,30	$Q = 105{,}924$
1 ,2	5,83	5,87	+0,04	

Für den Strom 33,08.

(*N*)	Eisendraht	$\tau = 0{,}4353$	$\lambda = 9{,}37$	$Q = 89{,}49$
(*Q*)	Kupferdraht	$\tau = 0{,}8354$	$\lambda = 5{,}22$	$Q = 89{,}82$

Halten wir nun für ein und denselben Strom die Werthe von τ und die ihnen entsprechenden Werthe von λ gegen einander, so finden wir sogleich, dafs τ wächst, wenn λ abnimmt; stellen wir die Hypothese auf, sie seyen umgekehrt proportional, so mufs $\tau\lambda$ für alle Beobachtungen bei ein und demselben Strom einen constanten Werth haben. Im Folgenden sind diese Producte enthalten:

Für den Strom 15,35.

(*C*)	Neusilber I.	$\tau\lambda = 20{,}10$
(*E*)	- II.	$\tau\lambda = 19{,}84$

Für den Strom 20,85.

(*D*)	Neusilber I.	$\tau\lambda = 10{,}60$
(*F*)	- II.	$\tau\lambda = 10{,}61$
(*L*)	Platin	$\tau\lambda = 10{,}52$

Für den Strom 26,71.

(*G*)	Neusilber II.	$\tau\lambda = 6{,}394$
(*K*)	- III.	$\tau\lambda = 6{,}429$
(*M*)	Platin	$\tau\lambda = 6{,}249$
(*P*)	Kupfer	$\tau\lambda = 6{,}791$

Für den Strom 33,08.

(*N*)	Eisen	$\tau\lambda = 4{,}079$
(*Q*)	Kupfer	$\tau\lambda = 4{,}361$

Die Gleichheit der Werthe von $\tau\lambda$ für ein und denselben Strom ist so augenfällig, dafs unsere Annahme, die Erwärmungszeit sey dem Leitungswiderstande umgekehrt, oder die Erwärmungen in bestimmter Zeit seyen ihm direct proportional und unabhängig von der sonstigen Natur des Metalles, gerechtfertigt wird. Indessen verkenne ich nicht, dafs die Zahl der Beobachtungen,

namentlich für die Entscheidung der Frage über den Einfluſs der Natur des Metalles, nur gering ist; allein es ist schwierig die Versuche so anzustellen, daſs bei denselben Strömen die Widerstände sehr verschieden seyen, weil dann die Erwärmungszeit bei guten Leitern so sehr verlängert wird, daſs die Beobachtungen, wegen Einflusses der Temperatur des umgebenden Mittels, unsicher werden; dagegen bei sehr groſsen Widerständen die Erwärmung so sehr rasch ist, daſs die Beobachtung unmöglich wird. Wir werden aber eine noch vollständigere Bestätigung unseres gewonnenen Resultates später finden, wo wir Beobachtungen bei verschiedenen Stromstärken auch im Punkte der Leitungsfähigkeit werden mit einander vergleichen können.

23) Um die Abhängigkeit der Wärmeerzeugung von der Stärke des Stromes zu ermitteln, müssen wir die Versuche, die mit demselben Drahte angestellt sind, zusammenstellen für verschiedene Ströme. So kann für's Erste die folgende Combination gemacht werden, wo F die Stromstärke bedeutet:

Für Neusilber No. I.

(B)	$F=10{,}10$	$\tau=1{,}3495$	$\lambda=35{,}15$	$Q=89{,}97$
(A)	$F=15{,}35$	$\tau=0{,}5272$	$\lambda=36{,}67$	$Q=89{,}67$
(C)	$F=15{,}35$	$\tau=0{,}5711$	$\lambda=35{,}20$	$Q=90{,}02$
(D)	$F=20{,}85$	$\tau=0{,}3002$	$\lambda=35{,}32$	$Q=90{,}14$

In den Beobachtungen (A) und (C), die mit einem und demselben Drahte angestellt sind, finden sich die Widerstände λ dennoch bedeutend verschieden. Dieses rührt daher, daſs die beiden Reihen, der Zeit der Beobachtung nach, sehr weit auseinanderstehen, und wahrscheinlich bei dem öfteren Einstellen des Drahtes in den Apparat ein Stück desselben abgebrochen wurde, oder daſs in einem Falle ein längeres Ende der Drahtspirale mit den Platinkegeln in Berührung war, als das andere Mal. Man könnte nun nach dem Resultat der vorigen

Nummer die beobachtete Zeit τ der Reihe (A) auf den Widerstand 35,2 reduciren, und würde dann 0,5497 erhalten; allein da auch die Stärke des Spiritus verschieden ist, so ziehe ich es vor die Reihe (A) ganz wegzulassen und nur die drei übrigen Reihen in Betracht zu ziehen, für welche die übrigen Umstände, aufser den Strömen, als ganz gleich erachtet werden können.

Wir sehen beim ersten Anblick, dafs die Zeiten τ im umgekehrten Verhältnisse zu den Stromstärken F stehen, oder dafs die Erwärmung um so stärker ist, je stärker der Strom; allein es ergiebt sich auch sogleich, dafs erstere in bei weitem stärkeren Verhältnifs wachsen, als das einfache Verhältnifs der Stromstärken. Versuchen wir die Voraussetzung, die Erwärmungszeiten τ seyen den *Quadraten* der Stromstärken umgekehrt proportional, dann müfsten offenbar die Producte $F^2\tau$ für alle Versuche mit ein und demselben Drahte einander gleich seyn. Wir erhalten für die vorliegende Versuchsreihe:

aus (B) ist $F^2\tau = 137{,}7$
- (C) - - $= 134{,}5$
- (D) - - $= 130{,}5$,

welche Werthe in der That nahe genug mit einander übereinstimmen.

Ich werde nun eben so für die übrigen uns zu Gebote stehenden Reihen die Werthe von $F^2\tau$ bestimmen, nur lasse ich die Werthe von λ und Q fort, da sie einander so nahe stehen, dafs wir sie für gleich ansehen können. Auf diese Weise ergiebt sich:

Für Neusilber No. II.

(E)	$F=15{,}35$	$\tau=0{,}9189$	$F^2\tau=216{,}5$
(F)	$=20{,}85$	$=0{,}4813$	$=209{,}1$
(G)	$=28{,}71$	$=0{,}2883$	$=205{,}7$

Für Platin.

(L)	$F=20{,}85$	$\tau=0{,}5546$	$F^2\tau=241{,}1$
(M)	$=26{,}71$	$=0{,}3248$	$=231{,}7$

Für Kupfer.

(P)	$F=26{,}71$	$\tau=1{,}3010$	$F^2\tau=928{,}2$
(Q)	$=33{,}08$	$=0{,}8354$	$=914{,}2$
(R)	$=40{,}12$	$=0{,}5750$	$=925{,}5$
(S)	$=48{,}07$	$=0{,}3810$	$=880{,}4.$

Das Resultat der Reihe (S) allein weicht von der Gleichheit der übrigen Zahlen ab; aus welcher Ursache ist schwer zu sagen.

Endlich benutze ich noch die Reihen, die ich für die Neusilberspirale im Wasser erhalten habe, sie sind:

$F=20{,}85$	$\tau=4{,}8901$	$F^2\tau=2126$
$=33{,}08$	$=1{,}8800$	$=2057$
$=40{,}12$	$=1{,}2730$	$=2049$
$=48{,}07$	$=0{,}8640$	$=2038$
$=57{,}29$	$=0{,}6314$	$=2072.$

In allen diesen Fällen ist die Constanz der Producte von $F^2\tau$ so augenscheinlich, dafs wir mit Recht den Satz als in der Erfahrung begründet annehmen können, die Wärmeentwicklung sey den *Quadraten der Ströme* proportional. Auch hier wird dieses Gesetz noch besser bestätigt werden, wenn wir sämmtliche Beobachtungen dazu benutzen werden.

24) Wenn wir also nach (22) annehmen, dafs die Wärmeentwicklung durch den Strom nur in sofern von der Natur des Metalls, aus welchem die Drähte bestehen, abhängt, als durch solche die Widerstände bewirkt werden, so haben wir in (22) und (23) die Sätze dargethan:

1) Die Wärmeentwicklung ist den Leitungswiderständen der Drähte proportional, und

2) die Wärmeentwicklung ist den Quadraten der Ströme proportional.

Mit Berücksichtigung dieser Gesetze können wir nun alle angestellten Versuche benutzen, um aus ihnen die Zeit zu berechnen, die bei dem Strom $=1$ und bei dem Widerstande $=1$ erforderlich ist, um eine bestimmte Spiritusmasse auf 1° zu erwärmen. Wenn wir dann

diese Zeit mit den Quadraten der beobachteten Ströme und den beobachteten Widerständen dividiren, so bekommen wir die Erwärmungszeiten für unsere Beobachtungen; ihre Vergleichung mit den unmittelbar beobachteten Zeiten wird uns das Mittel seyn, unser obiges Gesetz selbst noch genauer zu prüfen. Zuerst aber werde ich sämmtliche beobachtete Zeiten τ auf dieselbe Spiritusmasse reduciren. Aus dem Früheren wissen wir, dafs wenn wir die auf die Wärmecapacität der Spiritusmasse reducirte Glasmasse P zu der mittleren abgewogenen Spiritusmasse Q addiren, wir die ganze zu erwärmende Spiritusmasse

$$P+Q=118 \text{ Grm.}$$

erhalten. Nehmen wir nun an, die Zeit zur Erwärmung dieser Spiritusmasse auf 1° R. bei dem Strom $=1$ und dem Widerstande $=1$ sey θ, so ist die Zeit τ für den Strom F und der Widerstand λ gegeben durch die Gleichung:

$$\tau=\frac{\theta}{\lambda F^2},$$

für τ und den Coëfficient $\frac{1}{\lambda F^2}$ sind nun sechszehn gute Beobachtungen vorhanden, die, nach der Methode der kleinsten Quadrate combinirt, die gesuchte Gröfse θ ergeben. Indem ich die nach der Formel $\frac{\theta}{\lambda F^2}$ berechneten Werthe von τ mit den unmittelbar beobachteten vergleiche, erhalte ich Differenzen, die ein Urtheil zulassen über die Zulässigkeit der beiden früher aufgestellten Gesetze. Sämmtliche Gröfsen sind in folgender Tabelle enthalten:

Bezeichnung der Reihen.	$F.$	$\lambda.$	$\tau.$	$P+Q.$	τ reducirt auf $P+Q=118.$	τ berechn.	Differenz.
(B)	10,10	35,15	1,3459	118,0	1,3500	1,3240	+0,0260
(E)	15,35	22,09	0,9189	118,3	0,9166	0,9122	+0,0040
(C)	15,35	35,20	0,5711	118,0	0,5711	0,5727	—0,0016
(A)	15,35	36,67	0,5272	117,7	0,5286	0,5496	—0,0210
(L)	20,85	18,97	0,5546	117,9	0,5556	0,5755	—0,0205
(F)	20,85	22,05	0,4813	118,2	0,4805	0,4951	—0,0146
(H)	20,85	22,62	0,4571	117,9	0,4575	0,4828	—0,0253
(D)	20,85	35,32	0,3002	118,1	0,2999	0,3091	—0,0093
(G)	26,71	22,18	0,2883	118,2	0,2878	0,2999	—0,0121
(P)	26,71	5,22	0,3010	118,2	4,2990	1,2740	+0,0250
(M)	26,71	19,24	0,3248	118,4	0,3237	0,3458	—0,0221
(K)	26,71	16,76	0,3836	118,0	0,3836	0,3970	—0,0134
(Q)	33,08	5,22	0.8354	117,9	0,8362	0,8314	+0,0048
(N)	33,08	9,37	0,4353	117,5	0,4372	0,4633	—0,0262
(R)	40,12	5,23	0,5750	117,7	0,5765	0,5639	+0,0128
(T)	40,12	5,38	0,5436	118,3	0,5423	0,5484	—0,0061

Es ergab sich hierbei:

$$\theta = 4748'',3.$$

Setzen wir die Masse des erwärmten Spiritus nach Obigem $=118$ Grm., seine Wärmecapacität $=0,7$ gegen Wasser, so würde die Zeit zur Erwärmung von 1 Grm. Wasser auf 1° R. bei dem Strom $=1$ und dem Widerstande $=1$ sich ergeben $=5\frac{3}{4}$ Secunden.

Dieses Resultat ist ein blofs angenähertes, und kann nur zu ganz rohen Ueberschlägen dienen, denn weder die absolute Quantität des Spiritus, noch seine Wärmecapacität sind mit Sicherheit bestimmt worden. Meine gegenwärtigen Versuche hatten keinen andern Zweck, als das Gesetz der Erwärmung von Metalldrähten zu bestimmen; für die genaue Bestimmung des absoluten Werthes dieser Erwärmung denke ich noch besondere Versuche anzustellen.

Die nicht bedeutende Gröfse der Differenzen in unserer Tabelle, so wie die Regellosigkeit der Zeichen derselben lassen nun nicht mehr an der Richtigkeit der der

Berechnung zu Grunde gelegten Sätze zweifeln, und also haben wir als Resultat aller unserer Untersuchungen die beiden Sätze:

1) *Die Erwärmung eines Drahtes durch den galvanischen Strom ist dem Leitungswiderstande des Drahtes proportional.*

2) *Die Erwärmung eines Drahtes durch den galvanischen Strom ist dem Quadrate des angewandten Stroms proportional.*

25) Ich werde nun die so eben aufgefundenen Gesetze benutzen, um einige Aufgaben zu lösen, die sich bei der Wärmeerzeugung durch den galvanischen Strom in Drähten darbieten können.

1) *Es ist ein bestimmtes Volum eines Metalls gegeben, und eine bestimmte Zinkoberfläche mit der entsprechenden Kupfer- (oder Platin-) Fläche zur Construction einer galvanischen Kette, welche Anordnung mufs für beide getroffen werden, damit in dem Metallvolum die gröfstmöglichste Wärmemenge entwickelt werde?*

Bezeichnen wir das Metallvolum mit v, — die Zinkoberfläche mit s, den Widerstand der Einheit der Zinkoberfläche mit der zugehörigen Kupfer- (oder Platin-) Fläche mit λ, — den Durchmesser des Drahtes, welcher aus dem Metallvolum v gezogen ist, mit z, — den Widerstand dieses Drahtes von der Länge 1 und dem Durchmesser 1 mit L, — die Anzahl der Platten, zu welcher die Zinkoberfläche zerschnitten ist, mit x, die elektromotorische Kraft eines Paares der Kette mit k, so ist, wenn π das bekannte Verhältnifs des Halbkreises zum Radius bedeutet:

die Länge des aus dem Metall gezogenen Drahtes $= \frac{4v}{\pi z^2}$,

folglich der Widerstand dieses Drahtes $= \frac{4Lv}{\pi z^4}$,

die Oberfläche eines Elements der Kette $= \frac{s}{x}$,

der Widerstand sämmtlicher galvan. Elemente $=\frac{\lambda x^2}{s}$,

folglich die Stärke des Stromes in der Kette oder:

$$F=\frac{kx}{\frac{\lambda x^2}{s}+\frac{4Lv}{\pi z^4}}=\frac{\pi skxz^4}{\pi\lambda x^2 z^4+4Lvs}.$$

Heifst nun die beim Widerstand 1 und dem Strom 1 in einem Draht in der Zeiteinheit erzeugte Wärme w, so haben wir für die in unserem Draht in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge W nach den oben gefundenen Gesetzen folgende Gleichung:

$$W=wF^2.\frac{4Lv}{\pi z^4}=c\,\frac{x^2z^4}{(ax^2z^4+b)^2},$$

wo wir der Kürze halber setzen $c=4Lvw\pi s^2k^2$, $a=\pi\lambda$ und $b=4Lvs$.

Suchen wir nun die Werthe für x und z, für welche die Wärmemenge W ein Maximum wird, so haben wir durch Differenziren:

$$\frac{dw}{dx}=0=ax^2z^4-b$$

$$\frac{dw}{dz}=0=ax^2z^4-b.$$

Die Identität beider Ausdrücke zeigt, dafs wir das Maximum auf unendlich verschiedene Weise erreichen können, wenn wir für irgend einen Durchmesser z die Zinkfläche so zerschneiden, dafs

$$z^4=\frac{b}{ax^2}$$

wird. Für diese Anordnung wird die Wärmemenge selbst oder:

$$W_{(max)}=\frac{1}{4}\,\frac{c}{ab}=\frac{1}{4}\,\frac{wsk^2}{\lambda},$$

d. h. unter Voraussetzung der vortheilhaftesten Construction der ganzen Kette ist die erzeugte Wärmemenge der *Oberfläche des Zinks* direct, dem *Quadrat der elektromotorischen Kraft* direct, und dem *Widerstand der Einheit* der Oberfläche der galvanischen Elemente um-

gekehrt proportional, sie ist aber unabhängig von v und von L, d. h. von dem Volum und der Natur des Metalls, woraus der merkwürdige Schlufs folgt:

Wenn man die vortheilhafteste Anordnung der Kette anwendet, so wird aus jedem beliebigen Volum eines jeden beliebigen Metalls bei derselben Zinkoberfläche dieselbe Wärmemenge entwickelt.

Zu bemerken ist noch, dafs wenn man den Werth $z^4 = \frac{b}{ax^2} = \frac{4Lvs}{\pi\lambda x^2}$, welcher das Maximum der Wärmeerzeugung bedingt, in den Ausdruck setzt, den wir oben für den Widerstand des Drahtes gefunden haben, nämlich $\frac{4Lv}{\pi z^4}$, so erhalten wir diesen Widerstand $= \frac{\lambda x^2}{s}$, d. h. gleich dem Widerstande der galvanischen Batterie, folglich gilt auch hier der im ganzen Gebiet des Galvanismus nachzuweisende Satz, dafs, bei der vortheilhaftesten Anordnung der Kette für die Wärmeerzeugung, der Widerstand des zu erwärmenden Drahtes gleich seyn müsse dem Widerstande der galvanischen Batterie.

2) *Wie ist bei einem gegebenen Metallvolum und einer gegebenen Zinkoberfläche die Kette anzuordnen, damit der aus dem Metall gezogene Draht in's stärkste Glühen gerathe?*

Wenn ein Draht sich immer mehr und mehr erwärmt, und endlich in's stärkste Glühen geräth, so wird die Temperatur in ihm constant, d. h. der Verlust, den der Draht an Wärme durch Berührung der kalten Luft und durch Strahlung erleidet, ist gleich dem Gewinn durch den in ihm befindlichen galvanischen Strom; unsere Aufgabe besteht also darin, die Temperatur zu suchen, bei der diese Bedingung erfüllt ist.

Heifst T der Ueberschufs der Temperatur des Drahts über den des umgebenden Mittels, — E der Wärmeverlust des Drahtes in der Zeiteinheit, — G die Oberfläche des Drahtes, — ε der Wärmeverlust, den dieses

Metall bei dem Temperaturunterschiede 1 und der Oberfläche 1 erleidet; — so können wir setzen:

$$E = \varepsilon T G.$$

Nun finden wir aber, dafs da ist $G = \frac{4\rho}{z}$,

folglich . . . . . $E = 4\rho\varepsilon \frac{F}{z}$,

aus der vorigen Aufgabe ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Strom erzeugt wird:

$$W = c \frac{x^2 z^4}{(a x^2 z^4 + b)^2},$$

die obige Bedingung der Unveränderlichkeit der Temperatur des Drahtes wird also erfüllt, wenn:

$$c \frac{x^2 z^4}{(a x^2 z^4 + b)^2} = 4\rho\varepsilon . \frac{T}{z},$$

woraus wir erhalten:

$$T = \frac{4\rho\varepsilon}{c} \cdot \frac{x^2 z^5}{(a x^2 z^4 + b)^2} = c' \cdot \frac{x^2 z^5}{(a x^2 z^4 + b)^2},$$

wo $c' = \frac{c}{4\rho\varepsilon} = \frac{\lambda\omega\pi s^2 k^2}{\varepsilon}$, $a = \pi L$, $b = 4\lambda\rho s$ ist.

Um die Bedingung des Maximums von T zu bestimmen, haben wir:

$$\frac{dT}{dx} = 5b - 3ax^2 z^4 = 0$$

$$\frac{dT}{dx} = b - ax^2 z^4 = 0.$$

Da es unmöglich ist, diesen beiden Gleichungen zu gleicher Zeit Genüge zu leisten, so ist also ein Maximum für T nicht möglich; in der That sieht man auch, dafs, da für jeden Durchmesser des Drahtes die galvanischen Elemente so angeordnet werden können, dafs dasselbe Maximum der Wärme in ihm erzeugt wird, so wird es für's Glühen um so vortheilhafter seyn, je geringer die Oberfläche G ist, d. h. je geringer $\frac{4\rho}{z}$, oder je gröfser der Durchmesser des Drahtes genommen wird.

3) *Wenn man eine Kette von n Paaren braucht, um einen Draht von bestimmtem Durchmesser und der Länge l glühen zu machen, wie viele Paare derselben Gröfse braucht man dann für einen Draht von demselben Durchmesser, aber von der Länge p l?*

Sey der Widerstand eines Paares $=L$, die elektromotorische Kraft eines Paares $=k$, der Widerstand des Drahtes von der Längeneinheit und bei demselben Durchmesser $=1$, so ist der Widerstand des ganzen Drahtes $=l$,

also der Strom für die Länge l . . . , $F=\frac{nk}{nL+l}$,

folgl. Wärmequantität in der Zeiteinheit $W=w\frac{n^2k^2}{(nL+l)^2}l$,

folglich ist die Erwärmung der Einheit der Länge l:

$$=\frac{W}{l}=w\frac{n^2k^2}{(nL+l)^2}.$$

Ganz eben so ist diese Gröfse bei der Länge pl:

$$=\frac{W_p}{pl}=w\frac{xk^2}{(xL+pl)^2},$$

wo x die gesuchte Anzahl galvanischer Elemente bedeutet. — Soll das Glühen in beiden Drähten gleich stark seyn, so mufs in beiden in der Längeneinheit des Drahtes eine gleiche Wärmequantität in der Zeiteinheit erzeugt werden, oder es mufs seyn:

$$w\frac{n^2k^2}{(nL+l)^2}=w.\frac{x^2k^2}{xL+pl)^2},$$

woraus sich ergiebt:

$$x=np,$$

d. h. es müssen so viel Mal mehr Plattenpaare genommen werden, als wie viel Mal der Draht länger genommen wird.

4) *Es ist eine galvanische Batterie von n Paaren gegeben, deren Gesammtwiderstand $=\lambda$ ist, es soll ein Draht von der Länge l in's Glühen gebracht wer-*

werden, bei welchem Durchmesser wird dieses am vortheilhaftesten geschehen?

Es sey der gesuchte Durchmesser $=x$, der Widerstand eines Drahtes von dem angewendeten Metall vom Durchmesser 1 und der Länge 1 sey $=L$; es ist alsdann, wenn w, ε und T die frühere Bedeutung haben,

der Leitungswiderstand des Drahtes . . $=\frac{lL}{x^2}$,

der Strom . . . . . $F=\frac{nk^2x^2}{lx^2+lL}$,

die in der Zeiteinheit erzeugte Wärme, wenn $c=wlLn^2k^2$ ist

$$\omega.F^2.\frac{lL}{x^2}\frac{x^2}{(\lambda x^2+lL)^2},$$

die Oberfläche des Drahtes . . . . . $=x\pi l$,

Wärmeverlust . . . . . $=\varepsilon x\pi l T$,

folgl. bei gleichmäfsigem Glühen $\varepsilon x\pi l T=c\frac{x^2}{(\lambda x^2+lL)^2}$,

also Temperatur des Glühens:

$$T=\frac{c}{\varepsilon\pi\lambda}\cdot\frac{x}{(\lambda x^2+lL)^2}=\frac{wLn^2k^2}{\varepsilon\pi}\cdot\frac{x}{(\lambda x^2+lL)^2},$$

für's Maximum ist $\frac{dT}{dx}=0=lL-3\lambda x^2$,

also $$x=\sqrt{\tfrac{1}{3}\frac{lL}{\lambda}}$$

und hiernach $$T_{max}=0{,}102.\frac{w}{\varepsilon}.\frac{n^2k^2}{\sqrt{\lambda Ll^3}}.$$

Ist T'_{max} die Glühtemperatur, welche einer Länge l' des Drahtes entspricht, so haben wir für den Durchmesser x' die Proportion:

$$\frac{x}{x'}=\frac{\sqrt{l}}{\sqrt{l'}}\text{ und }\frac{T^2_{max}}{T'^2_{max}}=\frac{l'^3}{l^3},$$

d. h. erstens für verschiedene Längen verhalten sich die Durchmesser wie die Quadratwurzeln der Längen und zweitens die Quadrate der Glühtemperaturen sind den Kuben der Drahtlängen umgekehrt proportional.

III. *Ueber das allgemeine galvanometrische Gesetz, zur Erwiderung auf eine Stelle im vorstehenden Aufsatz des Hrn. Lenz;*

von J. C. Poggendorff.

Der eben geschlossene Aufsatz enthält eingangs eine Reclamation, welche mich zu folgender Erklärung nöthigt.

Was Hr. Nervander auf der Versammlung zu Bonn vorgetragen, ist mir nicht erinnerlich. Es sind acht Jahre her, und es fiel in eine Zeit, in welcher der Galvanismus kein specielles Interesse für mich hatte; ich weifs nicht einmal, ob ich bei seinem Vortrage zugegen war. Ich habe jetzt den Bericht von jener Versammlung in Oken's *Isis*, 1836, (den einzigen, der erschienen ist), nachgesehen, finde darin aber leider nur angegeben worüber, nicht was gelesen worden ist.

Die citirte Stelle im *Repertorium der Physik*, das einzige Document, worauf ein Prioritäts-Anspruch begründet werden kann, habe ich nicht gekannt. Ich habe sie nicht dort vermuthet, und würde sie auch jetzt noch nicht dort suchen, wenn sie mir nicht nachgewiesen wäre. In einem Werke, das seiner Bestimmung nach nur Früheres recapitulirt, habe ich nicht geglaubt etwas anderes zu finden, als was die mir wohl bekannte Abhandlung des Hrn. Nervander in den *Annal. de chim. et de phys. T. LV* enthält. In dieser ist aber nichts enthalten, was auf die von mir beschriebene Methode (Ann. Bd. LVI S. 324 und Bd. LVII S. 609) Bezug hätte.

Hätte ich jene Stelle gekannt und wäre sie der Ausgangspunkt meiner Arbeit gewesen, ich würde es nicht verschwiegen haben, schon aus schuldiger Rücksicht gegen einen mir persönlich befreundeten Physiker. Ich würde mich um so weniger dazu veranlafst gefunden ha-

ben, als durch Nennung desselben mein Antheil an der Sache nur wenig geschmälert worden wäre.

Denn in der That, worauf kann Hr. Nervander Anspruch machen? Sein experimentelles Verfahren und die darauf begründete Formel betreffen einen ganz speciellen Fall. Sie bilden eine Verificationsmethode, um zu sehen, ob bei der im Voraus nach Rechnung bestimmten Gestalt des Drahtgewindes die Tangenten der Ablenkungswinkel wirklich den Intensitäten proportional seyen und bis zu welcher Amplitude. Weitere Ansprüche können nach jener kurzen und versteckten Stelle im *Repertorium* nicht erhoben werden.

Meine Methode dagegen, obwohl dasselbe experimentelle Verfahren benutzend, ist nicht auf einen Draht von bestimmter Form beschränkt, sondern hat vielmehr gerade den Zweck, für ein *Gewinde von ganz beliebiger, willkührlicher Gestalt* die Beziehung zwischen den Intensitäten und Ablenkungen der Nadel kennen zu lernen. Sie ist dabei um kein Haarbreit empirischer als die von Hrn. Nervander, führt im Gegentheil zu einem Gesetz, das eben sowohl ein strenges und allgemeines als ein rationelles ist. Dafs darin die Intensität von zwei Gröfsen abhängig ist, deren zusammengehörige Werthe für ein Drahtgewinde von willkührlicher Gestalt nicht anders als experimentell aufgefunden werden können, nimmt dem Gesetz, das einen geschlossenen analytischen Ausdruck darstellt und durch bündige Schlufsfolgerung gefunden ward, nichts von seiner Rationalität.

Meine Methode ist also nicht eine Abänderung, oder, wie sich Hr. Lenz auszudrücken beliebt, »die nur in abgeänderter Form dargestellte Methode Nervander's,« sondern wäre mindestens eine *Verallgemeinerung* derselben, welche, nach öffentlichen Documenten zu urtheilen, die für mich allein Gültigkeit haben können, Hrn. Nervander entgangen ist.

Hr. Lenz meint nun freilich, »die Anwendung sei-

nes (Nervander's) Princips auf die empirische Berichtigung« liege auf der Hand. — Allein, wenn dem so ist, so frage ich, warum denn seit dem Jahre 1837, da jene Stelle im *Repertorium* erschien, bis zur Veröffentlichung meines Aufsatzes im Jahre 1842 Niemand darauf verfallen ist, eine so nützliche Anwendung aus jenem Principe abzuleiten und bekannt zu machen; — warum denn nicht schon im ersten Theil der Abhandlung des Hrn. Lenz, obwohl derselbe sechs Monate nach dem Druck meines Aufsatzes in der Petersburger Academie gelesen, und neun Monate nach demselben veröffentlicht wurde, davon die Rede ist [1])? — und dann, wenn man wirklich eingesehen hätte, dafs genaue Messungen so gut mit einem willkührlichen wie mit einem bestimmten Drahtgewinde ausführbar sind, — wozu denn, blofs um die Intensitäten den Tangenten der Ablenkungen proportional zu machen, die fortgesetzten Künsteleien mit der Gestalt des Drahts, welche doch am Ende nach zehnjährigen Bemühungen kein anderes Resultat ergeben haben, als ein unbehülfliches Instrument, welches den Zweck seiner Construction nur etwa für die Hälfte der Kreistheilung erfüllt. — Darin liegen sicher keine objectiven Gründe, dafs jene »Anwendung« so auf der Hand gelegen hätte.

Obwohl ich bereitwillig anerkenne, was Hr. Nervander, mir unbewufst, vor der Veröffentlichung meines Aufsatzes in dieser Angelegenheit geleistet, so kann ich Demselben doch keinen Antheil zugestehen an der von mir beschriebenen, für ein Drahtgewinde von will-

1) Hr. Lenz hat den ersten Theil seiner Abhandlung (der in den Ann. Bd. LIX, S. 203 und 407, abgedruckt ist) am 2. Dec. 1842 in der Petersburger Academie gelesen, und die Nummern des „*Bulletin*" worin derselbe veröffentlicht wurde, datiren vom 11. März 1843. Mein Aufsatz ist dagegen im Juni 1842 gelesen und gedruckt. Diese Bemerkung scheint mir nöthig, wegen des: „Seit der Zeit u. s. w." womit der zweite Satz in der Reclamation des Hrn. Lenz beginnt.

kührlicher Gestalt geltenden Methode, weder was diese selbst, noch was deren Ursprung betrifft. Es geschah nicht, »um seine Methode in abgeänderter Form darzustellen,« sondern aus ganz anderen, triftigen Gründen, weshalb ich in meinem Aufsatz gerade die geometrische Betrachtung voranstellte. Es geschah, weil diese Methode aus einer allgemeineren Untersuchung hervorgegangen ist, die für ein Drahtgewinde von willkührlicher Gestalt nur durch eine geometrische Construction genügend ausgeführt werden kann. Es war nämlich die schon in den Annalen, Bd. L S. 508, erwähnte Erscheinung, dafs unter gewissen Umständen keine Einstellung der Nadel bei der Sinusbussole möglich ist, welche mich auf die beschriebene Methode gebracht hat. Diese Erscheinung, welche ich damals nicht recht verstand, und die mir auch noch hernach ein Räthsel blieb, weil ich sie bei der damaligen Einrichtung meines Instruments nicht studiren konnte, führte mich später darauf, das Drehungsmoment des vom Strom durchlaufenen Drahtgewindes zu untersuchen, und bei dieser Gelegenheit, bei welcher ich nicht nur die vollständige Erklärung jenes Uebelstandes, sondern auch ein leichtes Mittel zur Abhülfe desselben auffand, und bei welcher ich zugleich erkannte, dafs die Curve, welche dieses Drehungsmoment darstellt, im Allgemeinen sechs Durchschnittspunkte mit der Curve der erdmagnetischen Wirkung haben kann, von denen drei einem stabilen und drei einem labilen (oder, zum Theil, imaginären) Gleichgewicht entsprechen, — bei dieser Gelegenheit war es auch, wo sich mir für eine dieser Gleichgewichtslagen der Satz

$$I' = I \frac{\sin n}{\sin(n+m)}$$

gleichsam mit Nothwendigkeit aufdrängte. Ich würde die Theorie der Sinusbussole haben unvollständig lassen müssen, hätte ich diefs nicht in den Kreis meiner Betrachtungen ziehen wollen. Ich gedenke diese und einige an-

in Par. Linien getheilt, befindet sich auf einem Spiegel, der den richtigen Stand des Auges beim Beobachten sichert. Ich habe das Instrument in zwei verschiedenen Zuständen angewandt. Als es zuerst in dem beschriebenen Zustande war, bemerkte ich bald, dafs bei ganz luftdicht schliefsenden Deckeln keine sichere Beobachtung zu machen war, da die Flüssigkeit ihren Stand fortwährend veränderte; hier blieb nur übrig, die Deckel so aufzuschrauben, dafs durch die nicht absolut abgesperrte äufsere Luft der Stand der Flüssigkeit sich nach einiger Zeit wieder ausgleichen konnte. Meine bisherigen Luftthermometer waren in demselben Falle, obschon ich sie für absolut luftdicht gehalten hatte; demnach war es für mich von besonderem Interesse, diese Angaben mit den späteren zu vergleichen, und dadurch die Gewifsheit zu erhalten, dafs auch hier die Angaben zuverlässig waren, wenn man nur den richtigen Stand der Flüssigkeit durch langsames Beobachten abwartete und die Temperatur des Zimmers nicht schwankte. Von meinen beiden früher angewandten Thermometern *N* und *H* halte ich indefs das mit *H* bezeichnete für ungenau, indem alle mit ihm allein angestellten Messungen, namentlich bei den Widerständen der Drähte, nicht so zuverlässig ausgefallen sind, als es die Natur der Sache gestattet; zum Glück habe ich diefs Thermometer sehr wenig allein in der letzten Abhandlung gebraucht, und gerade bei Angaben, deren ganz genaue Werthe gleichgültiger seyn können, weil ich dieselben Verhältnisse später doch noch einmal in ihrem ganzen Umfange ermitteln mufs. — Als ich mit den nachfolgenden Beobachtungen im Laufe des Sommers nicht fertig geworden war, denn mir fehlte immer noch die Formel, welche sämmtliche Thatsachen umfafst, so mufste ich für den beginnenden Winter auf eine Abänderung des Instrumentes sinnen, welche den Gebrauch desselben auch im geheizten Zimmer gestattete. Zu diesem Behufe liefs ich durch die Deckel zwei kleine Lö-

cher bohren und sie mit Klappen unter dem Druck starker Federn wieder sicher verschliefsen. Hierdurch hat das Instrument an Brauchbarkeit ungemein gewonnen, und ich kann es als höchst zuverlässig empfehlen; die Klappen bleiben bis zur Beobachtung geöffnet, die Flüssigkeit stellt sich in die ganz richtige Lage, und während der Beobachtung ist der absolut luftdichte Raum durch Schliefsung des Luftloches hergestellt. Die Angaben sind jetzt nicht allein bis in hohe Grade der Erwärmung hinein unter einander vergleichbar, sondern es wird auch viel Zeit beim Experimentiren gewonnen, da sich die einzelnen Beobachtungen ohne allen Nachtheil viel schneller folgen können. — Der Schliefsungsdraht wurde folgendermafsen zusammengestellt. Von der Innenseite der nicht isolirten Batterie aus meinen vier Flaschen ging ein 1 Linie starker und 2′ 11″ langer Messingdraht aus, unterbrochen durch die Kugeln des Ausladers, deren gesicherter Stand eine gleiche Stärke der Entladung lieferte. Mittelst einer Klemme schlofs sich hieran ein Kupferdraht $7\frac{1}{2}$″ lang von 0‴,279 Durchmesser, von derselben Beschaffenheit, wie ich ihn zu den früheren Beobachtungen benutzt hatte, und den ich bei allen folgenden Untersuchungen anwandte. Hierauf theilte sich die Leitung, indem zwei gleiche Kupferdrähte von 4 Zoll Länge in zwei mit Quecksilber gefüllte, wohl isolirte gläserne Näpfe tauchten; aus jedem von diesen führten 3 Zoll lange Kupferdrähte in neue Gefäfse mit Quecksilber; diese Bügel liefs ich indefs späterhin fort, wodurch keine bemerkbare Verschiedenheit herbeigeführt werden konnte. Von den letzteren Näpfen gingen 18 Zoll lange Kupferdrähte zu den beiden Luftthermometern, in denen sich Platindrähte von 16 Zoll Länge befanden; die getheilten Ströme verliefen also durch diese Drähte, und vereinigten sich wieder hinter den beiden andern Klemmen in 2 Zoll Entfernung von jeder Seite. Der gemeinsame Strom ging jetzt durch einen neuen Kupferdraht von 21

Zoll, dem ein Quecksilbergefäfs folgte, wodurch der Strom entweder durch das früher mit *N* bezeichnete Luftthermometer gehen, oder nach Entfernung desselben unmittelbar auf einem 3′ 9″ langen Kupferdraht von 0‴,50 Durchmesser zur Aufsenseite der Batterie geleitet werden konnte. Läfst man das Thermometer *N* unberücksichtigt, so war also der Strom auf 2′ 11″ Messingdraht, 28½ Zoll gewöhnlichen und 3′ 9″ stärkeren Kupferdraht vereinigt; von den getheilten Strömen durchlief jeder 27 Zoll Kupferdraht und die eine Seite des doppelten Luftthermometers. Die vielen eingeschalteten Quecksilbergefäfse waren dazu bestimmt, theils andere Drähte in beliebiger Länge auf bequeme und sichere Weise einzufügen, theils nach Umständen den einen Zweig der getheilten Leitung ganz öffnen zu können. — Die Drähte, welche zum Einschalten gebraucht wurden, waren folgende. An Neusilber: die früheren Spiralen I bis VII, nämlich I, II, III von 2′, 4′ und 8′ Länge bei 0‴,332 Durchmesser; IV von 4′,659 Länge und 0‴,253 Durchmesser; V, VI, VII von 2′,067, 4′,134 und 8′,268 Länge bei 0‴,169 Durchmesser. Von Sorte No. III zu 0‴,187 Durchmesser fanden zwei Drähte von je 4′ Länge Anwendung. Hierzu kam eine neue Sorte No. V aus demselben Stücke gezogen; ein Theil von 2′ 11″ 4‴ Länge hatte ein Gewicht von 0,550 Grammen; wonach bei dem früher angegebenen specifischen Gewichte der Durchmesser 0‴,126 beträgt. Endlich gebrauchte ich später noch eine Sorte No. VI, die zwar durch dasselbe Loch, aber aus einem andern Stücke Draht gezogen war, und deshalb besonders genommen werden mufs. Von Eisen wandte ich die beiden Sorten No. II und No. IV an in neu gewundenen Spiralen, die dadurch etwas verändert zu seyn schienen. Der Kupferdraht war, wie schon bemerkt, immer derselbe von 0‴,279 Durchmesser, der leider sich in seinen einzelnen Partieen nicht ganz gleichmäfsig verhielt, was freilich auch mehr oder weniger bei

allen Drähten der Fall ist und die Resultate immer etwas ungenau werden läfst. Dazu kommen Platindrähte; zunächst die beiden Drähte in den Thermometern von 16 Zoll Länge; beide zusammen wogen 0,423 Grammen, und haben demnach bei einem zu 19,3 angenommenen specifischen Gewicht einen Durchmesser von 0‴,079; dann eine Spirale *C* von gleicher Stärke 15″ 1‴,6 lang; drittens eine Spirale *A* von 16 Zoll, und viertens eine gleich starke *B* von 32 Zoll; ihr Durchmesser beträgt 0‴,061, da der letztere Draht 0,241 Grammen wog. Die Platinspiralen waren, wie die Neusilberspiralen I bis VII auf Glas gewunden und mit Schellack überzogen. Die anderen Drähte waren nur in lockere Spiralen gewunden, wobei sie sich eben so bequem einfügen liefsen. — Meine beiden Thermometer lieferten bei gleicher Construction innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen ganz gleiche Resultate, doch um alle Fehler zu vermeiden, die besonders aus der Ungleichheit der eingefügten Drähte entstehen, wurden die Beobachtungen der Ströme in den beiden Zweigen immer so angestellt, dafs der Strom der einen Seite einmal durch das eine, dann durch kreuzweise Schliefsung mit den 18 Zoll langen Kupferdrähten durch das andere Thermometer hindurchgehen mufste; bei gleichen Strömen in beiden Zweigen machte ich stets 8, bei ungleichen Strömen stets 4 Beobachtungen, welche die Mittelzahlen lieferten. Ich glaube durch dieses Verfahren sehr an Genauigkeit gewonnen zu haben.

2. Einige Probeversuche.

Anfänglich war nach der obigen Angabe das Thermometer *N* in die vereinigte Leitung eingeschaltet worden, indem ich sowohl hier, als in den beiden Zweigen den Strom beobachten wollte. Um mich zu orientiren machte ich vorläufige Versuche, deren Genauigkeit ich nicht sogleich bis auf's Aeufserste trieb. Es fanden sich bei einer solchen Beobachtung im Mittel aus 4 Notirun-

gen, als der eine Zweig, entweder Z' oder Z'', erst geöffnet, dann beide geschlossen waren, folgende Angaben:

Θ'.	Θ''.	N.
13,62	Z'' offen	20,12
Z' offen	13,75	20,50
4,00	4,25	22,94

Die Buchstaben Θ' und Θ'' geben die Erwärmungen der Thermometer in Z' und Z'' an, N bezeichnet das Luftthermometer im vereinigten Drahte. Abgesehen von den kleinen Differenzen in Θ' und Θ'', die hier gar zu leicht hervortreten, giebt N eine Erwärmung, wie man sie auch nach dem Gesetz des galvanischen Stroms erwarten darf; denn der Widerstand von N war $=2{,}31$, von der übrigen einfachen Leitung $=0{,}36$, von jedem Zweige $=0{,}64$. Beträgt also der Strom durch Z' oder Z'' und N allein im Mittel 20,31 Grade in N, so mufs er, wenn beide Zweige geschlossen sind, $=22{,}48$ seyn, was im Allgemeinen mit der Beobachtung übereinstimmt. Die Ströme in den beiden Zweigen sind dagegen bedeutend vermindert. Ich schaltete nun in Z' eine immer gröfsere Länge Kupferdraht ein, und es ergab sich:

zu Z'.	Θ'.	Θ''.	N.
4′ K.	2,56	5,75	22,87
8′ K.	2,00	7,25	22,25
12′ K.	1,25	8,75	22,36

Hiernach bietet die Vertheilung der Ströme in Z' und Z'' sonderbare Resultate dar, wogegen die Angaben von N nur wenig differiren. Bei dem starken Widerstande in N waren indefs die Beobachtungen langwierig, und doch konnte man von diesen Resultaten bei der ganzen Zusammenstellung des Schliefsungsdrahtes wenig Auskunft erwarten. Mir schien es demnach das zweckmäfsigste zu seyn, N ganz zu beseitigen und die Ströme in den Zweigen allein zu beobachten, damit ich zuerst über diese

zu einer klaren Einsicht gelangte. Nur das eine blieb mir bei der Sache bemerkenswerth, wie hier in N kein Verlust an der Stromstärke stattfinden sollte, den ich doch in meiner letzten Abhandlung durchgehends nachgewiesen hatte. Um die Verhältnisse den früheren ähnlicher zu machen, liefs ich durch Versetzung der Drähte in dem einen Thermometer den einen Zweig Z'' der getheilten Leitung nur aus den 18 Zoll Kupferdraht bestehen, während der Strom in dem andern Zweige Z' durch sein Thermometer hindurchging. Es fand sich:

Θ'.	N.
Z' offen	22,66
8,50	22,42

also auch hier kein Verlust. Ich schaltete nun in Z'' noch 20′ neuen Kupferdraht ein, weil gröfsere Längen früher immer einen gröfseren Verlust gegeben hatten. Die Beobachtung ergab:

Θ'.	N.
Z' offen	21,33
10,37	21,37

folglich nicht das Erwartete. Die Sache ward mir sehr bedenklich; indefs erinnerte ich mich bald daran, dafs bei meinen früheren Beobachtungen das Thermometer N in der Nebenleitung gewesen war, welches einen ziemlich langen, feinen Platindraht enthält. Ich schaltete demnach, während das Uebrige blieb, in den Zweig Z' noch die Platinspirale B ein. Das Resultat war nach dieser Aenderung:

zu Z'.	Θ'.	N.
offen	—	21,33
Plat. B	5,37	18,12
offen	—	21,58

Bei solcher Anordnung trat endlich der Verlust in N ein

unter Verhältnissen, die zunächst viel Auffallendes haben müssen. Ich glaubte diese Thatsachen schon deshalb anführen zu müssen, damit man sich theils durch Beobachtungen mit andern Instrumenten nicht täuschen lasse, theils um hier gleich die sicher nicht ganz einfachen Umstände anzudeuten, welche bei der Spaltung des elektrischen Stromes vorkommen, und die ohne allen Zweifel von den Gesetzen des galvanischen Stroms durchweg differiren.

3. Widerstand der verschiedenen Drähte.

Zur Angabe des Widerstandes, welchen die verschiedenen Drähte darbieten, mag nach Entfernung von N der Widerstand des einfachen Schliefsungsdrahtes durch einen Zweig allein zur Einheit genommen werden. Die Resultate wurden mit dem Thermometer bei der anfänglichen Einrichtung gewonnen, und hinterher mit dem verbesserten abermals bestimmt; die genügende Uebereinstimmung beider Reihen zeigt am einfachsten für die Brauchbarkeit des Instruments unter beiden Gestalten. Ich werde in dem Folgenden alle Beobachtungen der ersteren Art mit (A) und die späteren mit (B) bezeichnen, damit sich auch Andere über den Gang des Thermometers ein sicheres Urtheil bilden können.

1) Kupferdraht.

(A) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.	(B) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	22,39	22,39	0′	25,78	25,78
8	19,59	19,41	16	19,82	19,88
16	17,06	17,13	32	16,18	16,15
24	15,25	15,32			
	$b=0{,}077.$			$b=0{,}074.$	

Mittel $b=0{,}075.$

Die erste Columne giebt die eingeschalteten Drahtlängen, die zweite die beobachtete, und die dritte die berechnete Temperatur an; mit b wird der Widerstand von 4′ Drahtlänge bezeichnet.

2) Neusilberspiralen II bis VII.

(A)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0	22,48	22,48
	II	18,59	18,51
	III—V	15,69	15,72
	VI	12,44	12,10
	VII	8,03	8,27

II = 0,215.

(A)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0	22,80	22,80
	VI	12,33	12,09
	VII	8,08	8,22

VI=0,886 oder II=0,221

(B)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0	24,66	24,66
	II	20,12	20,16
	III	16,72	17,05
	VI	13,47	13,03
	VII	8,75	8,86

II = 0,223,

also im Mittel II oder Neusilber No. I $b = 0{,}220$.

In allen drei Beobachtungen zeigen sich dieselben Fehler, die folglich in den Drähten selbst ihren Grund haben.

3) Neusilber No. V.

(A)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0′	22,46	22,46
	4	8,74	8,73
	8	5,41	5,42

$b = 1{,}57$.

(B)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0′	21,73	21,73
	4	8,62	8,56
	8	8,22	8,34

$b = 1{,}54$.

Mittel $b = 1{,}55$.

4) Neusilber No. VI.

(B)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0′	24,91	24,91
	4	9,31	9,33
	8	5,75	5,74

$b = 1{,}67$.

5) Eisendraht No. II.

(*A*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.	(*B*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	22,56	22,56	0′	24,87	24,87
4	17,30	17,28	4	19,19	19,26
8	13,91	14,00	8	15,69	15,72
12	11,83	11,77	12	13,34	13,27
	$b=0{,}306.$			$b=0{,}291.$	

Mittel $b=0{,}299.$

6) Eisendraht No. IV.

(*A*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.	(*B*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	22,67	22,67	0′	25,37	25,37
4	15,91	15,94	4	18,06	18,17
8	12,33	12,29	8	14,16	14,23
12	10,00	10,00	12	11,66	11,59
	$b=0{,}422.$			$b=0{,}396.$	

Mittel $b=0{,}409.$

Auffallend sind die Verhältnisse der Widerstände dieser beiden Drahtsorten unter einander, von denen die ersteren einen Durchmesser von 0″,428, die andern von 0″,242 hat. Beide Sorten bestehen offenbar aus ganz verschiedenem Materiale, obschon sie aus derselben Fabrik stammen. Hiernach sind die Angaben in meiner vorigen Abhandlung zu berichtigen.

7) Platinspiralen *A* und *B*.

(*A*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.	(*B*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0	22,60	22,60	0	15,91	15,91
A	10,72	10,87	*A*	7,47	7,47
B	7,25	7,16	*B*	4,87	4,88
	$A=1{,}08.$			$A=1{,}13.$	

(*B*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.	(*B*) Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0	15,16	15,16	0	19,96	19,96
A	7,12	7,15	*A*	9,70	9,74
B	4,70	4,68	*B*	6,50	6,44
	$A=1{,}12.$			$A=1{,}05.$	

(*B*)

(*B*)	Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
	0	26,08	26,08
	A	13,46	13,39
	B	9,04	9,06

$A = 0{,}94$.

Den Widerstand dieser Spiralen habe ich so oft bestimmt, weil dieser Draht bei den späteren Beobachtungen Abweichungen zeigte, die sich in gleichem Maafse nirgends weiter vorfanden; überall wird ein etwas geringerer Widerstand erfordert, als ihn mir die beiden ersten Beobachtungen angegeben hatten. Es zeigt sich aber auch aus diesen Beobachtungen, dafs bei gröfserer Stromstärke der Widerstand geringer wird, ein Umstand, den ich sonst nicht weiter beobachtet habe, dessen Grund ich aber nicht anzugeben vermag, weil ich gegenwärtig keinen andern Platindraht besitze. Wo in dem Folgenden gröfsere Stromstärken durch den Draht hindurchgehen, werde ich den Widerstand von $A = 1{,}00$ setzen, was annähernd genügen mag.

8) Die Platinspirale *C*.

Diese gab nach (*A*) $C = 0{,}57$.

9) Widerstand des Thermometers (*T*).

Hier erhielt ich (*A*) $T = 0{,}594$
(*B*) $T = 0{,}622$
(*B*) $T = 0{,}573$
Mittel $T = 0{,}596$

welches Resultat mit *C* in (8) gut übereinstimmt.

4. Die Stromstärke in gleichen Zweigen.

Wenn man zuerst die Stromstärke bei einem geöffneten Zweige mifst und hinterher beide Zweige schliefst, so mufs die Stromstärke im vereinigten Draht nach dem verminderten Widerstande zunehmen. Die Elektricität

theilt sich hierbei offenbar gleich in beide Zweige, jeder empfängt die Hälfte der Elektricität, und da diese durch solche Theilung zugleich auf die halbe Intensität zurückgebracht wird, so beträgt auf gleichem Drahte die Erwärmung in jedem Zweige den vierten Theil von der in der vereinigten Leitung. Diefs erfordert die Natur der statischen Elektricität. Ist also der Widerstand in der vereinigten Leitung, die oben angegebene Drahtverbindung als Einheit genommen, $= W$, der Widerstand in Z' und $Z'' = w'$ und w'', wobei hier $w' = w''$, und setzen wir die Stromstärke beim Widerstande $1 = C$, so bekommen wir die Angaben Θ' und Θ'' der beiden Thermometer aus:

$$\Theta' = \Theta'' = \frac{\frac{1}{4}C}{W + \frac{1}{4}w' + \frac{1}{4}w''} = \frac{\frac{1}{4}C}{W + \frac{1}{2}w'},$$

wogegen bei einem geöffneten Zweige die Temperatur

$$T = \frac{C}{W + w'}$$

ist, also auch $\Theta' = \Theta'' = \frac{\frac{1}{4}T(W+w')}{W+\frac{1}{2}w'}$.

Als der Schliefsungsdraht in der gewöhnlichen Weise war, ergab sich:

No.	T.	$\Theta' = \Theta''$ beob.	Θ ber.
(A) 1	22,59	9,98	9,74
(B) 2	24,75	10,45	10,67
(B) 3	24,66	10,38	10,63
(B) 4	47,56	20,74	20,50

als dagegen noch 4' Neus. No. VI in die vereinigte Leitung eingefügt waren, erhielt ich:

	T.	$\Theta' = \Theta''$ beob.	Θ ber.
(B)	19,50	5,53	5,54

In dem ersteren Falle ist $W + w' = 1{,}00$, im anderen $W + w' = 2{,}67$. Den Widerstand $w' = w''$ erhält man nach den obigen Angaben aus dem Widerstande

des Thermometers $=0{,}596$ und 27 Zoll Kupferdraht $=0{,}042$, also $w'=0{,}64$ und $W=0{,}36$. Berechnet man mit diesen Zahlen die obigen Beobachtungen, so werden namentlich die vier ersteren, denn diese sind hier allein entscheidend, so bedeutende Fehler zeigen, dafs sie den Beobachtungsfehlern unmöglich zugewiesen werden können. Ich habe daher die obige Berechnung mit $W=0{,}16$ und $w'=0{,}84$ geführt. Diese Differenz hat mich lange Zeit in Verlegenheit gesetzt, und gerade um so mehr, als ich $W=0{,}36$ auch nicht nachweisen konnte. Die vereinigte Leitung nämlich besteht aus $28\frac{1}{2}$ Zoll Kupferdraht $=0{,}044$, aus 3′ 9″ stärkerem Kupferdraht, höchstens $=0{,}070$; also käme auf 2′ 11″ eine Linie starken Messingdraht ein Widerstand $=0{,}264$, was rein unmöglich ist. Der Widerstand des Thermometers ist aber auch nicht falsch genommen, da ich ihn drei Mal auf das sorgfältigste bestimmt habe, und die Uebereinstimmung des gefundenen Werthes mit Platinspirale C aufserdem entscheidet. Ein Hindernifs endlich in den Klemmen fand auch nicht statt, da diese bei der Bestimmung des Widerstands im Thermometer sämmtlich in die Schliefsung mit eingingen. Um Auskunft zu erhalten, schaltete ich bei beiden geschlossenen Zweigen die Neusilberdrähte V und VI in die Hauptleitung ein, und bestimmte nach der bekannten Formel ihren Widerstand B auf 4′ Länge. Ich fand:

1) Neusilber No. V.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	20,20	20,20
4	5,43	5,39
8	3,25	3,19

$B=2{,}66.$

2) Neusilber No. VI.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	20,99	20,99
4	5,53	5,38
8	3,00	3,08

$B = 2{,}90.$

Vergleicht man diesen Widerstand mit dem früher im dritten Abschnitte angegebenen, so erhält man, indem dort $W + w' = 1$ war, hier:

aus Neusilber No. V $\quad W + \frac{w'}{2} = 0{,}583$

- Neusilber No. VI $\quad W + \frac{w'}{2} = 0{,}576$

Fügt man hierzu die Werthe von $W + \frac{w'}{2}$ aus den vier ersteren Beobachtungen über die Stärke des getheilten Stromes, indem man T und Θ aus den Beobachtungen entnimmt, so giebt:

No. 1 $\quad W + \frac{w'}{2} = 0{,}566$

No. 2 $\quad = 0{,}592$

No. 3 $\quad = 0{,}594$

No. 4 $\quad = 0{,}584$

das Mittel aus allen sechs Beobachtungen ist

$$W + \frac{w'}{2} = 0{,}58,$$

demnach $W = 0{,}16$ und $w' = 0{,}84$. Der Werth W stimmt ganz gut mit dem gemeinsamen Schliefsungsdrahte überein, also mufs irgendwo ein Hindernifs liegen, das einen Widerstand $= 0{,}20$ in den getheilten Zweigen hervorbringt. Einen näheren Nachweis hierüber lieferten mir meine früheren Beobachtungen, die mit der anfänglichen Einrichtung des Thermometers (A) angestellt waren. Ich hatte nämlich den Widerstand der Drähte bestimmt, wenn ich gleiche Längen von ihnen in die bei-

den Zweige einschaltete und beide schlofs. Hier hatte ich, um nur diejenigen Drahtsorten aufzuführen, die entscheidend sind, folgende Werthe gefunden:

1) Neusilber No. V.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	23,50	23,50
4	10,64	10,66
8	6,91	6,90

$B'=1{,}204$, also im obigen Sinne $B=2{,}408$.

2) Neusilber No. V.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0	25,65	25,65
4′	12,03	11,90
8	7,62	7,73

$B=2{,}32$.

Mittel $B=2{,}36$.

3) Eisen No. IV.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	21,43	21,43
4	16,12	16,01
8	12,80	12,77
12	10,53	10,62

$B=0{,}678$.

4) Eisen No. II.

Einsch.	Θ beob.	Θ ber.
0′	20,64	20,64
4	16,48	16,55
8	13,83	13,81
12	11,88	11,85

$B=0{,}494$.

Hierauf überzeugte ich mich zunächst, dafs die Angaben der Thermometer ganz gleich blieben, wenn ich

2′ irgend eines Drahtes in die Hauptleitung einfügte, oder wenn diese fortblieben und dafür 4′ in beide Zweige eingeschaltet wurden; eben so mit 4′ in der Hauptleitung und 8′ in jedem Zweige. Berechnet man also aus den obigen Zahlen gerade wie vorhin $W+\frac{w'}{2}$, so erhält man diesen Widerstand $=0{,}657$, $=0{,}623$, $=0{,}659$, im Mittel $=0{,}64$, folglich $W=0{,}28$ und $w'=0{,}72$.

Dafs diesen Beobachtungen aber kein Fehler zum Grunde liegt, beweist einmal die völlige Uebereinstimmung der Widerstände aller Drähte nach (A) und (B), endlich belegen es alle Beobachtungen in dem folgenden Abschnitte nach (A), die nur mit den eben angegebenen Zahlen in Uebereinstimmung gebracht werden können. Hiermit befindet sich ein Hindernifs in dem Schliefsungsdrahte, das erst mehr in der Hauptleitung, später mehr in die Zweige trat, sey nun diefs letztere nach und nach eingetreten, oder dadurch, dafs der Apparat für den zweiten Theil der Beobachtungen in ein anderes Zimmer gebracht worden war. Der Sitz des Hindernisses war mir nun deutlich. Da wo der Hauptstrom in die beiden Zweige übergeht, und eben so wo er sie verläfst, sind die Drähte nur 1 bis 2 Mal nach jeder Seite umwickelt; diese Stelle mufs hemmen, und zwar anfänglich so, dafs der Strom vornehmlich nur an einer Stelle auf den aus einem Stücke bestehenden, die Zweige abgebenden Draht gelangte, später an zwei Stellen zugleich; dadurch war anfänglich der zufällige Widerstand mehr in der vereinigten Hauptleitung, später vorherrschend in den Zweigen. Es würde mir leicht gewesen seyn, das Factum zu constatiren, wenn ich nicht die Leitung, so wie sie jetzt ist, zu späteren Versuchen unabgeändert erhalten wollte. Für den, welcher das Ganze übersieht, kann jedoch kein Zweifel entstehen. Der einzige Uebelstand für mich bestand darin, dafs ich einige Beobachtungsreihen mit (A) aus dem Folgenden fortlassen mufste, gerade da, wo die

kleine Differenz in den Zahlen einen noch bemerkbaren Einfluſs in der Rechnung herbeiführt.

5) Die Stromstärke in compensirten Zweigen.

Wenn man in die beiden Zweige der Leitung verschiedene Drähte einfügt, und zwar in den einen Zweig zunächst irgend einen von bestimmter Länge, in den andern einen an Stoff und Stärke verschiedenen, dessen Länge man so lange verringert oder vermehrt, bis beide Thermometer eine gleiche Erwärmung erhalten, so will ich die so zu einander gehörigen Längen elektrisch gleiche nennen, oder von ihnen aussagen, daſs sie durch einander compensirt werden. Diese letztere Beziehung wähle ich deshalb statt des schon sonst beim galvanischen Strom gebräuchlichen Namens der Reduction, um damit sogleich die Thatsache auszudrücken, daſs die durch einander compensirten und die auf einander reducirten Drahtlängen sich keineswegs entsprechen. Nehmen wir z. B. an, daſs in den einen Zweig, der natürlich schon das Thermometer und 27 Zoll Kupferdraht enthält, noch 4′ Neusilberdraht gefügt werden, in den andern dagegen 9′ Kupferdraht, und daſs jetzt beide Thermometer eine gleiche Stromstärke zeigen, so sind 4′ Neus. =9′ Kupf., oder 4′ Neus. werden bei der vorliegenden Einrichtung der Zweige durch 9′ Kupf. compensirt, und umgekehrt. — Bei den nachfolgenden Compensationsbestimmungen habe ich die Längen des nach und nach zugefügten oder verminderten Drahtes für den einen Zweig nur nach ganzen Fuſsen variiren lassen, da die kleinen Schwankungen in den Angaben der Thermometer doch keine ganz scharfe Bestimmung zulassen, und ich habe dafür in einzelnen Fällen lieber die Angaben vor oder nach der wahren Fuſszahl angegeben. Zuerst will ich die Beobachtungen liefern, die mit dem veränderten Thermometer (B) angestellt wurden.

1) Compensation von Neus. V und Neus. VI.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	17,00	0	17,00	17,00
4′ Neus. V	9,69	8′ Kupf.	10,56	
4′ Neus. V	9,87	9′ Kupf.	10,00	9,83
4′ Neus. VI	9,46	9′ Kupf.	9,62	9,49
8′ Neus. V	6,62	20′ Kupf.	6,94	6,81
8′ Neus. VI	6,78	20′ Kupf.	6,97	6,54

Bleiben wir sogleich bei dieser Beobachtungsreihe stehen, in der die erste Columne den Zusatz zu dem einen Zweige, die dritte zu dem andern angiebt, Θ' die Temperatur im ersteren, Θ'' im anderen, so ist zuerst ganz augenfällig, dafs hier andere Gesetze walten als beim galvanischen Strome, denn der eine Zweig bietet bei 4′ Neus. V und 9′ Kupf. einen Widerstand $=2{,}39$, der andere einen Widerstand $=1{,}03$ dar; bei 8′ Neus. V und 20′ Kupf. sind die Widerstände $=3{,}94$ und $=1{,}21$, und dennoch sind in beiden Fällen die Stromstärken in beiden Zweigen einander gleich. — Ich sehe ganz einfach die Sache so an. Der elektrische Strom unterscheidet sich vom galvanischen durch die freie Spannung, welche ihn begleitet; tritt ein gröfserer Widerstand in einer Leitung ein, so nimmt nicht nur die Spannung überhaupt, sondern beim elektrischen Strome auch zugleich die freie Spannung ab, und zwar rück- und vorwärts wirkend durch die ganze Länge der Leitung. Der freien Elektricität ist es aber eigenthümlich, dafs an zwei aneinanderstofsenden leitenden Theilen keine Differenz der Spannung stattfinden kann, sondern dafs diese Verschiedenheit durch Ausgleichung jedesmal verschwindet. Möge also durch die beiden Zweige je welcher Theil an Elektricität durch den einen und den andern hindurchgehen, immer mufs doch an den beiden Stellen, wo sich diese Zweige wieder vereinigen, nach der einen und der andern Seite hin eine gleiche Spannung vorliegen, und eben so müssen beide Zweige durch ihre Rückwirkung die

gleiche Spannung hier aufrecht erhalten. Nach diesem Satze würde es zunächst als nothwendig erscheinen, dafs durch beide Zweige in allen Fällen die gleiche Stromstärke hindurchginge, und dafs demnach in denjenigen, welcher den gröfsten Widerstand leistet, und hiermit die Spannung am meisten auf seiner Seite verringert, die meiste Elektricität hineinträte, damit nach erfolgtem Verlust die noch übrigbleibende Spannung der in dem andern Zweige das Gleichgewicht hielte. Diefs würde in der That auch der Fall seyn, wenn nicht erstens bei gleicher Stromstärke die freie Spannung auf einem feineren Drahte gröfser wäre als auf einem stärkeren, und demnach bei gleicher Länge der Drähte der stärkere mehr Elektricität aufnehmen müfste, damit er rückwirkend die gleiche freie Spannung an den Vereinigungspunkten erzeugte; und wenn nicht zweitens die Erfahrung uns belehrte, dafs eine geringere Stromstärke auf einem längeren Draht eine stärkere Rückwirkung zeigte, als eine gleiche Stromstärke auf einem kürzeren Zweige, sey es nun, dafs im Betreff der freien Spannung eine ähnliche Vertheilung stattfindet, wie auf einem Conductor, oder sey es, was mir wahrscheinlicher scheint, dafs wir die Rückwirkung der freien Spannung in ihrer ganzen Totalität, also vom ganzen Zweige her, auf einmal zusammenfassen müssen, da ja die beiden Vereinigungsstellen der getrennten Zweige die Stützpunkte abgeben, zwischen denen die ganze Spannung der Zweige ihre Rückwirkung äufsert. Zu diesen so eben aufgezählten Umständen, welche die freie Spannung bedingen, kommt drittens noch das Verhalten des verschiedenen Materials der Drähte, das verschieden auf das Auftreten der freien Spannung einwirkt, ja verschieden nachdem diese durch einen geringeren oder gröfseren Widerstand weniger oder mehr verändert ist. Lassen wir den letzteren Umstand, als den schwierigeren, vorerst bei Seite, so haben wir im Allgemeinen Folgendes in den Zweigen zu erwarten: Dünnere Drähte nehmen bei gleicher Länge mit stärkeren

eine geringere Stromstärke auf und erzeugen schon hiermit das Gleichgewicht der freien Spannung; zweitens lassen bei gleicher Stärke längere Drähte eine geringere Stromstärke zu, indem sie wieder die erforderliche Spannung eben durch ihre Länge erzielen. Soll also ein dünnerer Draht durch einen stärkeren compensirt werden, so nehme man diesen von gröfserer Länge, und umgekehrt. — Gehen nun bei einer solchen Compensation durch die beiden unter einander verschiedenen, an Widerstand namentlich ganz ungleichen Zweige gleiche Stromstärken hindurch, so ist es ebenfalls natürlich, dafs in dem am meisten Widerstand bietenden Zweig die gröfsere Menge von Elektricität eingetreten ist, weil die noch vorhandene Stromstärke der Ueberschufs ist von der ursprünglich vorhandenen und der durch den Widerstand aufgelösten; was indefs der eine Zweig an Spannung consumirt, geht auf dem andern verloren, da jener rückwirkend auf die Vereinigungsstellen die freie Spannung vermindert, und der andere Zweig für sich allein hier keine gröfsere Spannung eben des Gleichgewichts wegen aufrecht erhalten kann. Somit trifft die Spannung in einem Zweige nicht nur diesen, sondern den andern zugleich, und läfst ihn mitleiden, und zwar hemmt jeder die gemeinsame Stromstärke je nach der Gröfse des durch ihn hindurchgegangenen Theiles, wie diefs mit der Berechnung der Stromstärke überall der Fall ist. Setzen wir jetzt die Stromstärke in der vereinigten Leitung $= C$ bei einem Widerstande $= 1$, so wird von der durch den gesammten Widerstand verminderten Stromstärke $\frac{1}{4}$ sowohl in dem einen, als auch in dem andern Zweige seyn, sofern wir diese compensirt haben; beläuft sich hierauf der Widerstand in der gemeinsamen Leitung auf W, im Zweige Z' auf w' und im Zweige Z'' auf w'', so findet man die Erwärmung in Z' und Z'' aus:

$$\Theta' = \Theta'' = \frac{\frac{1}{4}C}{W + \frac{1}{4}w' + \frac{1}{4}w''},$$

oder, wenn man w' in den Widerstand w_0 des Ther-

mometers sammt den 27 Zollen Kupferdraht, d. h. der constanten Länge des Zweiges und in den Widerstand $w_{,}$ des eingefügten Drahtes trennt, und eben so w'' in $w_0 + w_{,,}$, so ist auch:

$$\Theta' = \Theta'' = \frac{\frac{1}{4}C}{W + \frac{1}{2}w_0 + \frac{1}{4}(w_{,} + w_{,,})}.$$

Da bei diesen Beobachtungen nur die Temperatur in den beiden Zweigen bei 0 Zusatz ganz gleich erhalten werden kann oder vielmehr unter einander ausgeglichen wird, so mufs sich die Berechnung an dieses Datum allein anschliefsen; es sey also T die Erwärmung bei 0 Zusatz, so hat man:

$$T = \frac{\frac{1}{4}C}{W + \frac{1}{2}w_0}.$$

folglich:

$$\Theta' = \Theta'' = \frac{T(W + \frac{1}{2}w_0)}{W + \frac{1}{2}w_0 + \frac{1}{4}(w_{,} + w_{,,})}.$$

Nach dieser Formel, in der nach dem Obigen $W + \frac{1}{2}w_0 = 0{,}58$ ist, habe ich die vorstehende und die nachfolgenden Beobachtungsreihen, die mit dem veränderten Thermometer (B) angestellt wurden, berechnet. Diese ferneren Reihen sind folgende:

2) Compensation der Neusilberspiralen II bis VII.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	17,70	0	17,70	17,70
II	16,25	5' Kupf.	15,31	15,60
III	14,25	10' Kupf.	13,37	13,95
III	13,31	9' Kupf	14,50	
IV	14,75	6' Kup	13,25	
IV	14,19	5' Kupf.	15,12	14,40
V	14,81	3' Kupf.	15,12	14,57
VI	13,37	7' Kupf.	12,37	
VI	12,00	6' Kupf.	13,00	12,02
VII	9,50	14' Kup	9,50	9,00

Nach diesem Compensationsversuche folgen die Spiralen in folgender Ordnung auf einander: I, V, II, IV, VI,

III, VII, welches genau dieselbe Reihe ist, als wie ich sie in meiner letzten Abhandlung aufgestellt habe.

3) Compensation der Platinspiralen.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	17,62	0	17,62	17,62
A	11,44	4′ Kupf.	12,94	
A	12,18	5′ Kupf.	11,50	11,98
B	9,37	10′ Kupf.	9,50	9,08
$A+B$	7,75	16′ Kupf.	8,31	
$A+B$	8,06	17′ Kupf.	7,75	7,27

Den Widerstand des Platins A habe ich hier nach der früheren Bemerkung zu 1,00 angenommen, doch zeigt sich überall, auch etwas bei den andern Drähten, dieselbe Neigung bei gröfseren Drahtlängen auf eine etwas höhere Temperatur überzugehen, als wie die Berechnung voraussetzt. Obschon sich die absolute Sicherheit des Instruments bei verschiedenen Graden nicht ganz verbürgen lassen mag, so sehe ich in diesem auch später wiederkehrenden Thatbestand eine Eigenthümlichkeit der elektrischen Ströme, die in ihren Wirkungen zwar gering, doch nicht allein in den stellenweise ungleichartigen Drähten begründet ist. — Bemerkenswerth ist es ferner, dafs bei gleichmäfsig wachsender Länge der mehr Widerstand leistenden Drähte die zur Compensation erforderlichen Längen an Kupferdraht mehr als proportional heranwachsen; dieser Umstand, den ich später näher berühren werde, hängt mit der erschwerten Leitung zusammen, wie das Folgende augenscheinlich zeigt. Fügt man nämlich in die vereinigte Leitung noch einen Draht ein, so hat man:

4) Compensation von Neus. V bei 2′ Neus. VI in der Hauptleitung.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel. ber.
0	11,03	0	11,03	11,03
4′ Neus. V	8,84	10′ Kupf.	9,25	8,37
8′ Neus. V	7,37	24′ Kupf.	7,15	6,70

5) Compensation von Neusilber V bei 4′ Neus. VI in der Hauptleitung.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	7,25	0	7,25	7,25
4′ Neus.	6,25	11′ Kupf.	6,40	6,02
8′ Neus.	5,47	24′ Kupf.	5,31	5,13

Die Zunahme an Kupferdraht ist hiernach bei erschwerter Leitung besonders gleich im Anfange bemerklich.

Ich gebe hier noch die Resultate der Compensationsversuche mit dem anfänglichen Thermometer (A), weil gerade diese am besten belegen, dafs damals die gewöhnliche Leitung bei beiden geschlossenen Zweigen an Widerstand höher stand, denn die zur Compensation erforderlichen Längen an Kupferdraht waren überall beträchtlicher. Die Rechnung habe ich so geführt, dafs ich $W+\frac{1}{2}w_0=1$ setzte, und dann bei Kupferdraht, wie es die damaligen Versuche ergaben, den Widerstand von 4′ oder $b'=0{,}13$, Neusilber No. V $b=2{,}36$, Eisen No. IV $b=0{,}678$, Eisen No. II $b=0{,}494$ nahm. Von den Neusilberspiralen I bis VII, und eben so von den Platinspiralen hatte ich den Widerstand nicht bestimmen können, da ich sie zur Einfügung in die Zweige nicht doppelt besafs; ich begnüge mich also für diese Spiralen nur den Kupferdraht anzugeben, durch welchen sie compensirt wurden. Hier war V $=3\frac{1}{2}'$ K., II $=5'^{\dagger}$ K., IV $=6'$ K., VI $=7'^{\dagger}$ K., III $=10\frac{1}{2}'$ K. und VII $=15'$ K. (das Kreuz vor der Zahl bedeutet etwas weniger, hinter der Zahl etwas mehr als angegeben ist). Ferner fand sich Platin $A=\dagger 5'$ K., $B=11'$ K., $A+B=\dagger 18'$ K. und $C=3'$ K.

6) Compensation von Neusilber No. V.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	23,50	0	23,50	23,50
4′ Neus.	13,56	8′ Kupf.	15,09	
4′ Neus.	14,12	9′ Kupf.	14,25	14,13
8′ Neus.	9,46	19′ Kupf.	11,22	
8′ Neus.	9,50	20′ Kupf.	10,50	
8′ Neus.	10,00	22′ Kupf.	10,18	9,97

7) Compensation von Neusilber V, als noch 8′ Kupferdraht in beide Zweige gefügt waren.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	19,40	0	19,40	19,40
4′ Neus.	12,97	9′ Kupf.	12,16	
4′ Neus.	12,50	8′ Kupf.	12,66	12,50
8′ Neus.	9,18	18′ Kupf.	10,05	
8′ Neus.	9,62	20′ Kupf.	9,22	9,09

Bemerkenswerth ist hier, dafs trotz des vermehrten Widerstandes in der Leitung doch die zur Compensation erforderliche Länge an Kupferdraht geringer geworden ist. Ich erkläre mir die Sache folgendermafsen. Bisher mufste die Länge an Kupferdraht steigen, weil dieser bei mehr gehemmtem Strome an Rückwirkung auf Erhaltung der freien Spannung verliert; jetzt tritt aber derselbe Fall auch in dem zweiten Zweige ein, ja in diesem zweiten Zweige ist wegen des Neusilbers der Strom vorherrschend gehemmt, die Eigenthümlichkeit des Kupfers zeigt sich hier also in erhöhtem Maafse und bewirkt die geringere Länge im andern Zweige.

8) Compensation von Eisen No. IV.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	24,75	0	24,75	24,75
4′ Eisen	20,16	6′ Kupf.	20,37	20.30
8′ Eisen	16,31	12′ Kupf.	17,34	17,23
12′ Eisen	14,42	19′ Kupf.	14,28	14,89

9) Compensation von Eisen No. II.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ im Mittel ber.
0	20,64	0	20,64	20,64
4′ Eisen	17,48	5′ Kupf.	18,06	17,73
8′ Eisen	15,62	11′ Kupf.	15,55	15,64
12′ Eisen	13,84	17′ Kupf.	13,90	13,69

10) Verschiedenartige Compensationen.

Zu Z'.	Θ' beob.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ ber.
0	22,94	0	22,94	22,94
Pl. A	15,69	Sp. II	15,37	
Pl. B	11,78	Sp. III	12,00	
4′ Neus. V+3′ K.	11,78	8′ Eis. IV	12,09	11,80
8′ Neus. V	8,87	12′ Eis. IV+3′ K.	9,09	
8′ Neus. V	8,87	12′ Eis. IV+4′ K.	8,75	8,46
8′ Neus. V	6,78	Pl. $A+B+4'$ K.	6,87	

6. Die Stromstärke in ungleichen Zweigen.

Ich gehe jetzt zu den Strömen in ungleichen Zweigen über. Zunächst blieb die Hauptleitung in ihrer einfachsten Form ohne weiter eingefügten Draht; beide Zweige wurden geschlossen, und in den einen nach und nach eine immer beträchtlichere Länge desselben Drahtes eingefügt. In den drei folgenden Reihen mit dem verbesserten Thermometer (B) wurde Kupferdraht in den einen Zweig eingeschaltet, und zwar erstens so, dafs beide Zweige unverändert waren, dann dafs beide eine bleibende Verlängerung von 4′ Kupfer, endlich drittens beide eine solche von 8′ Kupfer erhielten. Die Resultate waren:

Erster Versuch. Beide Zweige unverändert.

Zu Z'	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	17,39	17,16	0	17,39	17,16	40,3
4′ K.	9,78	9,84	0	24,66	24,31	40,1
8′ K.	6,16	6,19	0	28,53	28,44	39,9
12′ K.	4,12	4,20	0	30,81	31,01	39,5
16′ K.	3,03	3,04	0	32,03	32,78	39,0
		$Const = 7{,}0$ K.				39,8

Zweiter Versuch. Beide Zweige um 4′ K. verlängert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	21,25	20,91	0	21,25	20,91	52,5
4′ K.	14,56	14,42	0	27,37	26,91	52,7
8′ K.	10,18	10,41	0	31,06	31,03	51,5
12′ K.	7,78	7,77	0	33,59	33,98	51,3
16′ K.	6,06	6,00	0	35,62	36,11	51,2
		$Const = 11{,}0$ K.				51,8

Dritter Versuch. Beide Zweige um 8′ K. verlängert.

Zu Z'	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	19,55	19,19	0	19,55	19,19	51,2
4′ K.	14,25	14,37	0	23,81	23,40	50,8
8′ K.	11,06	11,04	0	26,62	26,58	50,5
12′ K.	8,59	8,69	0	28,78	29,03	50,1
16′ K.	6,84	6,99	0	29,94	30,93	49,0
		$Const = 14{,}5$ K.				50,3

Betrachtet man die vorstehenden Zahlen in Θ' und Θ'' etwas genauer, so nimmt man bald wahr, dafs sich überall

$$\Theta' : \Theta'' = c^2 : (c+n)^2$$

verhält, worin c einen constanten Werth und n die eingefügte Drahtlänge in Fufsen bezeichnet. Denn setzt man die Proportion in die Form:

$$n = \left(\sqrt{\frac{\Theta''}{\Theta'}} - 1\right) c,$$

so giebt der erste Versuch folgende Bedingungsgleichungen:

$$4 = 0{,}59\, c$$
$$8 = 1{,}13\, c$$
$$12 = 1{,}73\, c$$
$$16 = 2{,}25\, c$$

Mittel $c = 7{,}0$;

der

der zweite:

$$4 = 0{,}37\,c$$
$$8 = 0{,}74\,c$$
$$12 = 1{,}08\,c$$
$$16 = 1{,}42\,c$$

Mittel $c = 11{,}0$;

der dritte:

$$4 = 0{,}29\,c$$
$$8 = 0{,}55\,c$$
$$12 = 0{,}83\,c$$
$$16 = 1{,}09\,c$$

Mittel $c = 14{,}5$.

Die drei Werthe von c unterscheiden sich ferner nahe durch die Zahl der Fufse von einander, welche in die beiden Zweige zugleich zugefügt worden sind; demnach ist es klar, dafs der constante Werth diejenige Drahtlänge an Kupferdraht bezeichnet, durch welche das Thermometer sammt den 27 Zollen Kupferdraht compensirt wird. Wir haben also das Gesetz, dafs durch jeden der beiden getrennten Zweige eine ihrer compensirten Länge umgekehrt proportionale Menge an Elektricität durchgeht, und da die Stromstärke von der Quantität und Intensität zugleich abhängig ist, die letztere aber wieder der Quantität proportional zunimmt, so ist die Stromstärke in jedem Zweige dem Quadrate der Länge umgekehrt proportional. Nach diesem Gesetze kann es nicht schwer seyn, die ganze Formel für die beiden Stromstärken zu bilden; wir wissen ja schon, dafs beide Zweige gleichmäfsig auf die Vereinigungsstellen rückwirken, und dafs der Verlust, welchen die Stromstärke in einem Zweige durch den Widerstand erleidet, zugleich für beide um des Gleichgewichts der Spannung willen nachtheilig ausfällt. Beachten wir diese Verhältnisse und bezeichnen mit λ' und λ'' die Längen des als Grundmaafs dienenden Drahtes, welche die Zweige Z' und Z''

compensiren, ferner wie oben mit W den Widerstand in der vereinigten Hauptleitung, mit w' und w'' die Widerstände in den beiden Zweigen, endlich mit C die vereinigte Stromstärke bei einem Widerstande $=1$, so haben wir:

$$\Theta' = \frac{C\left(\frac{\lambda''}{\lambda'+\lambda''}\right)^2}{W+\left(\frac{\lambda''}{\lambda'+\lambda''}\right)^2 w'+\left(\frac{\lambda'}{\lambda'+\lambda''}\right)^2 w''},$$

$$\Theta'' = \frac{C\left(\frac{\lambda'}{\lambda'+\lambda''}\right)^2}{W+\left(\frac{\lambda''}{\lambda'+\lambda''}\right)^2 w'+\left(\frac{\lambda'}{\lambda'+\lambda''}\right)^2 w''},$$

welche Formeln bei $\lambda'=\lambda''$ in die frühere

$$\Theta'=\Theta''=\frac{\frac{1}{4}C}{W+\frac{1}{4}w'+\frac{1}{4}w''}$$

übergehen. Ist die vorstehende Formel aber in den Hauptstücken richtig, so ist es schon einleuchtend, dafs die Berechnung nur annähernd genaue, nie ganz exacte Werthe geben kann, da nach dem Obigen unter verändertem Widerstande dieselbe Drahtlänge durch eine etwas verschiedene Länge eines anderen Drahtes compensirt wird. Erst wenn wir im Stande seyn werden, die compensirten Längen ganz unabhängig von den obigen Reihen anzugeben, und demnach die erforderlichen kleineren Correctionen in die vorstehende Gleichung einführen können, erst dann werden wir die Beobachtungsfehler und die anderweitigen Störungen streng übersehen; so lange diese Kenntnifs fehlt, mag es genügen eine vorläufige Uebersicht über den ganzen Hergang im getheilten Schliefsungsdrahte der Batterie zu gewinnen. — Bei der Berechnung habe ich erst aus den angeführten Bedingungsgleichungen die constante Länge der Zweige nach dem Drahte bestimmt, welcher in den einen Zweig zu immer gröfserer Länge eingeschaltet wurde; dann habe ich

$$\Theta' + \Theta'' = \frac{C \frac{\lambda'^2 + \lambda''^2}{(\lambda' + \lambda'')^2}}{W + \left(\frac{\lambda''}{\lambda' + \lambda''}\right)^2 w' + \left(\frac{\lambda'}{\lambda' + \lambda''}\right)^2 w''}$$

genommen, für $\Theta' + \Theta''$ den Werth aus der Beobachtungsreihe entlehnt, und hiermit C berechnet, wie es die Tabelle giebt; der mittlere Werth dieser Gröfse diente zur weiteren Rechnung von Θ' und Θ'' nach der Formel. — Es kam nun darauf an, die Anordnung der Zweige und den Widerstand in der Hauptleitung so weit variiren zu lassen, dafs über die Richtigkeit der gegebenen Formel im Allgemeinen kein Zweifel bliebe. Ich theile die hierzu angestellten Versuche der Reihe nach mit. Zunächst wurde Neusilberdraht No. V zur Einschaltung genommen.

Vierter Versuch. Beide Zweige unverändert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	19,75	19,48	0	19,75	19,48	45,8
4′ N.	5,12	4,77	0	27,72	28,13	45,1
8′ N.	2,31	2,18	0	31,97	32,35	45,6
12′ N.	1,09	1,25	0	34,53	35,04	44,3
		Const=2,8 Neus.				45,2

Von den früheren Versuchen mit dem Thermometer (A) gebe ich zwei ähnliche Reihen mit Neus. V, obschon die Berechnung des weniger genau bekannten Widerstandes willen nicht so vollkommen stimmt, wie es sonst vielleicht der Fall seyn möchte; indefs habe ich die Reihen früher doppelt gemacht, und sie scheinen mir deshalb einige Beachtung zu verdienen. Die zur Compensation erforderliche Länge an Neusilber ist dem Früheren vollkommen entsprechend etwas gröfser, als in der obigen Reihe.

Fünfter Versuch. Beide Zweige unverändert.

a)

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	23,50	23,12	0	23,50	23,12	54,5
2′ N.	11,75	11,33	0	28,69	27,80	55,4
4′ N.	7,28	6,90	0	31,37	31,32	54,2
6′ N.	4,37	4,66	0	33,94	34,04	53,0
8′ N.	3,37	3,39	0	35,33	36,16	52,4
12′ N.	2,12	2,03	0	38,88	39,24	53,2
16′ N.	1,65	1,36	0	40,28	41,46	52,5
						53,6

b)

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	22,95	22,89	0	22,95	22,89	53,2
4′ N.	6,95	6,82	0	31,27	31,04	53,6
8′ N.	3,28	3,36	0	36,06	35,82	53,3
12′ N.	1,91	2,00	0	38,22	38,88	52,1
						53,1

a) *Const*=3,58 Neus. *b*) =3,48. Mittel =3,53.

Sechster Versuch. Beide Zweige durch 4′ Kupfer verlängert.

a)

Zu Z'	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	23,59	24,12	0	23,59	24,12	58,9
4′ N.	9,16	9,21	0	28,66	28,24	60,9
8′ N.	5,18	5,10	0	32,50	31,86	61,5
						60,4

b)

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	22,58	23,08	0	22,58	23,08	56,5
4′ N.	9,09	8,83	0	26,97	27,01	58,2
8′ N.	5,12	4,89	0	31,00	30,48	59,0
12′ N.	3,09	3,16	0	33,12	33,31	57,4
						57,8

a) *Const*=5,29 Neus. *b*) 5,39. Mittel =5,34.

Zur weiteren Probe gab ich den Zweigen an Widerstand stärkere Zusätze, zuerst 4′ Neus. III, dann 4′ Neus. V auf jeder Seite. Die Beobachtungen mit dem Thermometer (*A*) genügen hier, da die kleine Differenz

in den Widerständen der Zweige gegen die Hauptleitung jetzt fast ganz in den Hintergrund tritt. Neusilber V wurde in beiden Fällen eingeschaltet.

Siebenter Versuch. Beide Zweige um 4′ Neus. III verlängert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	16,00	16,00	0	16,00	16,00	59,8
4′ N.	6,75	6,92	0	19,82	19,57	60,0
8′ N.	3,94	3,84	0	22,12	22,17	59,9
12′ N.	2,59	2,56	0	23,75	23,87	59,6
		$Const = 5{,}84$ Neus. V.				59,8

Achter Versuch. Beide Zweige um 4′ Neus. V verlängert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	14,15	14,15	0	14,15	14,15	76,9
4′ N.	7,06	7,08	0	17,50	17,48	76,9
8′ N.	4,25	4,27	0	19,50	19,48	76,9
		$Const = 7{,}0$ Neus. V.				76,9

Die gröfsere Uebereinstimmung in diesen Reihen hat offenbar ihren Grund in dem durch den vermehrten Widerstand mehr stabilen Lauf der elektrischen Ströme.

Eine sehr genügende Probe für die Richtigkeit der Formel geben die folgenden drei Versuche, in denen zuerst in den einen Zweig 4′ Neus. V, dann Platin B (Widerstand $= 2{,}00$) eingesetzt wurden, hinterher in den andern Zweig immer gröfsere Längen von Kupferdraht; hier mufste sich der Strom hauptsächlich auf den am meisten gehemmten Zweig hinüberwerfen. Im dritten Versuche wurde dem Neus. V Eisendraht No. IV entgegengesetzt. Diese mit Thermometer (B) angestellten Versuche haben natürlich etwas Mifsliches, und geringere Fehler in den angenommenen Widerständen üben einen bedeutenden Einflufs auf die Resultate der Rechnung.

Funfzehnter Versuch. Zweige unverändert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	12,49	12,79	0	12,49	12,79	70,8
4′ N.	3,46	3,62	0	21,91	22,84	69,9
4′ N.	7,12	7,07	4′ E.	13,00	13,01	72,6
4′ N.	9,87	9,65	8′ E.	8,50	8,35	74,0
4′ N.	11,72	11,46	12′ E.	5,94	5,72	74,5
4′ N.	13,00	12,80	16′ E.	4,18	4,16	73,4
	Const = 4,7 Eis.		4′ Neus.	= 7,1 Eis.		72,5

Endlich fügte ich noch bei 4′ Neus. VI Neusilber V in den einen Zweig ein; hier gab Thermometer (B):

Sechszehnter Versuch. Zweige unverändert.

Zu Z'.	Θ' beob.	Θ' ber.	Zu Z''.	Θ'' beob.	Θ'' ber.	C.
0	13,95	13,43	0	13,95	13,43	125,6
4′ N.	3,87	3,94	0	25,25	25,09	120,9
8′ N.	1,72	1,83	0	29,62	30,72	116,5
		Const = 2,6 Neus.				121,0

Die mannigfach abgeänderten Versuche dieses Abschnitts entsprechen der Formel, so weit man es billigerweise verlangen kann. Die Differenzen, obschon klein, vermag ich indefs doch nicht dem Thermometer allein zuzuschreiben, da ich seinen Gang sorgfältig beobachtet habe, und sich auch einige regelmäfsige Abweichungen hervorstellen, die entweder in den noch etwas fehlerhaft bestimmten Widerständen der Drähte, vielleicht auch in der Entladung über die Kugeln des Ausladers ihren Grund haben, die möglicherweise bei verschiedenen Schliefsungsdrähten nicht ganz gleich ist. Wenn es irgendwie ausführbar ist, müssen hierüber später wiederholte Versuche Entscheidung bringen.

7) Die Abnahme der Stromstärke in der vereinigten Leitung.

Nachdem sich im Vorhergehenden die aufgestellte Formel für die Stromstärke in den Zweigen einer ge-

theilten Leitung im Ganzen bewährt hat, verlohnt es sich wohl der Mühe wenigstens vorläufig zu ermitteln, wie sich dieselbe für die Stromstärke in der wieder vereinigten Leitung stellen werde, obschon ich mir vorbehalte später einmal diesen Theil durch einige Versuche zu erläutern. Wenn in dem Zweige Z' die Erwärmung $= \Theta'$ und in $Z'' = \Theta''$ ist, so ist die Quantität der Elektricität bekanntlich proportional mit $\sqrt{\Theta'}$ und $\sqrt{\Theta''}$, und die Erwärmung im Hauptdrahte, vorausgesetzt dafs mit demselben Thermometer gemessen werde, ist

$$= \Theta = (\sqrt{\Theta'} + \sqrt{\Theta''})^2,$$

oder bei einem andern Thermometer dieser Gröfse proportional. Nun geben die obigen Formeln:

$$\Theta = \frac{C}{W + \left(\frac{\lambda''}{\lambda' + \lambda''}\right)^2 w' + \left(\frac{\lambda'}{\lambda' + \lambda''}\right)^2 w''}.$$

Ist hier λ'' unendlich grofs, oder, was dasselbe ist, bleibt der Zweig Z'' geöffnet, so haben wir im Hauptdrahte:

$$\Theta_0 = \frac{C}{W + w'},$$

wie dieſs auch anderweitig bekannt ist. Soll also eine Abnahme bei geschlossenem Zweige Z'' stattfinden, so mufs:

$$\Theta_0 > \Theta$$

seyn, oder:

$$\frac{C}{W + w'} > \frac{C}{W + \left(\frac{\lambda''}{\lambda' + \lambda''}\right)^2 w' + \left(\frac{\lambda'}{\lambda' + \lambda''}\right) w''};$$

dieſs giebt:

$$\lambda''^2 w' + \lambda'^2 w'' > (\lambda' + \lambda'')^2 w',$$

woraus

$$\lambda' w'' > (\lambda' + 2\lambda'') w'$$

folgt. So oft dieser Bedingungsgleichung Genüge geschieht, wird bei geschlossenem Z'' ein Verlust gegen die Erwärmung bei geöffnetem Z'' stattfinden. — Wir wollen hier nur die im zweiten Abschnitte angeführten

Probeversuche des Beispiels halber berücksichtigen, ohne auf die Zahlenwerthe einen zu grofsen Werth zu legen. Der Zweig Z' bestand anfänglich aus 22′ Kupferdraht, also $w'=0{,}41$; der Zweig Z'' enthielt das Thermometer nebst Zubehör, wobei hier auch die schlecht leitende Stelle in Z'' fallen mufste, also $w''=0{,}84$, W endlich war = Thermometer $N+0{,}16=2{,}47$. Compensiren wir ferner die Zweige durch Kupferdraht, so haben wir $\lambda'=22$ und λ'' annähernd genau $=9$. Die Bedingungsgleichung für den Verlust verlangt, dafs $22\times0{,}84>40\times0{,}41$ sey, der hier gerade eben erst genügt wird. Es war aber $\Theta_0=21{,}33=\frac{C}{2{,}92}$ oder $C=62{,}28$; demnach wird $\Theta=21{,}28$, welcher Verlust sich der Beobachtung natürlich vollständig entzieht. Als darauf Platin B (Widerstand $=2{,}00$) in Z'' eingefügt war, ward, wenn $B=11'$ K., $w''=2{,}84$, $\lambda''=20$; die übrigen Gröfsen blieben unverändert. Hier war wieder $\Theta_0=21{,}33$, also $C=62{,}28$, und unsere Formel liefert $\Theta=18{,}63$, während die Beobachtung 18,12 ergab, sicher hinreichend genau für einen Probeversuch, und zwar um so mehr, als keine ganz sicheren Bestimmungen bei der Compensation vorliegen. Ich zweifele demnach keineswegs, dafs spätere Versuche auch hier der Formel in allen Fällen genügen werden.

8. Der elektrische Nebenstrom.

Die gewonnene Einsicht über die Strömungen im getheilten Schliefsungsdrahte verstattet uns auch die Entstehungsweise und den Verlauf des elektrischen Nebenstroms besser zu erkennen, als es bisher der Fall seyn konnte. Gehen wir nämlich von den Thatsachen aus, die vorliegen, und trennen, des bequemeren Ausdrucks halber, den leitenden Ring, durch welchen der Nebenstrom geht, in zwei Theile, in den gespannten Draht, welcher der Hauptleitung in irgend einem Abstande parallel läuft, und in den Nebendraht, welcher durch das

Thermometer gewöhnlich verbunden wird, so habe ich in meiner vorigen Abhandlung nachgewiesen, dafs durch den Nebendraht ein Strom von ganz gleichen Eigenschaften hindurchgeht, der gespannte Draht mag von dem Hauptdrahte durch einen nicht leitenden Zwischenraum getrennt, oder mit ihm zu einer Leitung verbunden seyn. Ferner habe ich früher erwähnt, dafs die elektrischen Figuren im Nebendrahte dieselben sind in eben diesen beiden Fällen. Da nun die elektrischen Figuren die gleich bleibende Stromrichtung angeben, der Nebendraht aber, wenn er eine vollständige Zweigbahn zur Hauptschliefsung bildet, einen Strom nach derselben Richtung empfängt, als wie im Hauptdrahte ist, so läuft im Nebendrahte der Strom dem Hauptstrome gleichsinnig. Der Nebendraht selbst empfängt aber, um seines Abstandes und seiner Lage willen, keine Einwirkung vom Hauptdrahte; der Strom also, der in ihm hervortritt, wird durch den gespannten Draht allein hervorgerufen, und mufs, wenn er in zwei Fällen gleiche Eigenthümlichkeiten zeigt, sicher in beiden von einem gleichen Strome erzeugt werden. Kommt der gespannte Draht mit dem Hauptdrahte in leitende Verbindung, so haben beide einen gleich gerichteten Strom, und es folgt hieraus, dafs auch bei der Entfernung des gespannten Drahtes vom Hauptdrahte in beiden ein gleich gerichteter Strom statt hat. Diese Ansicht, dafs beide Drähte, in denen der Nebenstrom verläuft, von gleich gerichteten Strömen durchzogen werden, mag anfänglich etwas sonderbar scheinen, aber richtig ist sie dennoch auf jede Weise. Ich erlaube mir den Hergang zu erläutern, wie ich ihn allein für möglich halte. Alle Gesetze, denen die elektrischen Strömungen im getheilten Schliefsungsdrahte unterworfen sind, erklärten sich uns aus der Anwesenheit der freien Elektricität und ihrer freien Spannung; freie Elektricität wirkt bindend nach aufsen, also auch auf den gespannten Draht; seine Strömungen entstehen daher durch gebundene Elek-

tricität, oder vielmehr durch die freie, die durch die gebundene auftritt. Ich habe hierzu schon früher nachgewiesen, dafs die Quantität der gebundenen Elektricität von ruhender freien, wie sie durch die Drehwage ermittelt wird, bei verschiedenen Abständen genau unter derselben Formel steht, wie die Strömung im Nebendrahte, jedoch mit dem Unterschiede, dafs hier der von mir so benannte Bindungsexponent gegen den ersteren Fall im Quadrate vorkommt, und denn zweitens bei gehemmter Leitung im Hauptdrahte oder im Nebendrahte vermindert wird. Das Vorkommen im Quadrate wird aber jetzt ganz einfach dadurch erklärt, dafs man mit der Drehwage die Quantität der Elektricität allein, mit dem Lufthermometer das Product aus Quantität und Intensität mifst, die bei gleichen Verhältnissen zu einander proportional sind. Mag man demnach über den Werth der von mir aufgestellten Formel für jetzt noch ein beliebiges Urtheil hegen, denn zum Beweise ihrer unbezweifelbaren Richtigkeit fehlt noch der Nachweis über die Richtigkeit der eingeführten Constante, zu welchem Nachweise ich indefs durch die obigen Untersuchungen die nothwendigen Mittel der Berechnung in Händen zu haben glaube, so viel bleibt immer wahr, dafs beide Dinge, die Quantität der anerkannt gebundenen Elektricität und die Stärke des Nebenstroms unter derselben Formel stehen, also auch gleichen Ursprungs seyn müssen. Hierzu kommt ein Umstand, der in seinem Wesen zwar noch nicht erklärt, doch mehr als alles Andere das Daseyn der gebundenen Elektricität erhärtet. Bei den Compensationsbestimmungen fanden wir im Obigen verschiedene Werthe, je nachdem der Widerstand in der Leitung vermindert oder vermehrt wird; eine Erklärung bietet sich nur dar, wenn wir die Eigenschaften der freien Spannung in den Drähten durch den veränderten Widerstand als modificirt ansehen. Ist dieſs der Fall, wie sollte nicht dann auch die so modificirte Elektricität auf eine andere Weise

binden, sie, die schon auf ihrer eigenen Leitung schwächer zurückwirkt? Diese Modification habe ich aber beim Nebenstrom in der variablen Gröfse des Bindungsexponenten nachgewiesen. Hiernach sprechen allein schon hinreichende Thatsachen dafür, dafs der Nebenstrom nur durch gebundene Elektricität entstehen kann. Wenn wir aber diese Ansicht aufnehmen, so haben wir aufserdem eine ganz einfache Erklärung des Nebenstroms. Sobald die Elektricität an die Stelle des Hauptdrathes tritt, an welcher ihm parallel der gespannte Draht beginnt, so bindet das erste ankommende z. B. positive Theilchen zunächst ein Theilchen negativer Elektricität auf dem Nebendraht, und ein Theilchen positiver wird frei. Das freie Theilchen im Hauptdrahte rückt weiter, demnach rückt auch entweder das gebundene negative weiter und mit ihm das frei gewordene positive, oder jenes vorher gebundene Theilchen verbindet sich wieder mit seiner freien Elektricität und ein neues Theilchen wird gebunden, eben so ein neues frei. Bei beiden Ansichten rückt im gespannten Drahte eben so ein freies Theilchen positiver Elektricität vorwärts, wie im Hauptdrahte das freie Theilchen vorrückt; jedes folgende Theilchen übt einen gleichen Einfluſs, folglich strömt gerade wie im Hauptdrahte, so auch im gespannten Drahte positive Elektricität vorwärts, natürlich im letzteren in einem so geminderten Maafse, als es die Entfernung vom ersteren in jedem Falle bedingt. Haben wir hiermit den Strom im gespannten Drahte, der andere im Nebendrahte wird uns nicht fehlen. Wir gehen wieder auf den getheilten Schliefsungsdraht zurück. Die Elektricität der Batterie, welche bis an die getrennten Zweige gelangt, wird offenbar nicht nach eigener Wahl den schwierigeren Weg, wo sie die meisten Hindernisse findet, durch die Zweige einschlagen, sondern den leichteren zumeist, wie diefs natürlich ist; und doch zwingt sie das erforderliche Gleichgewicht der Spannung an der Vereinigungsstelle einen Gang

zu nehmen, der weiter vom Ziele abliegt. Die Elektricität also, die eigentlich durch den leichteren Weg hindurch will, mufs auch den schwierigeren gerade in dem Maafse ausfüllen, bis das Gleichgewicht erzielt ist; ein einseitiger Gang ist hier nicht möglich. Eben so ist indefs mit dem gespannten Drahte auch der Nebendraht verbunden; die freie Elektricität wird hier ursprünglich den gespannten Draht entlang getrieben, aber sie kann auf ihm ihre Strömung nicht vollbringen, es sey denn, dafs sie auch den Nebendraht erfüllt und an der Vereinigungsstelle das Gleichgewicht der Spannung herstellt. Der eine Strom ohne den andern ist wieder unmöglich. Folglich gehen beide Ströme in gleicher Richtung, und werden sich ohne allen Zweifel nach derselben Weise vertheilen, wie sich die Ströme in den Zweigen des Schliefsungsdrahtes vertheilen. Hieraus erklärt sich zugleich die Beobachtung von Riefs, dafs wenn man den Ring, durch welchen der Nebenstrom geht, aus einem feineren und einem ihm gleich langen stärkeren Draht zusammensetzt, das Thermometer im Nebendrahte einen stärkeren Strom anzeigt, wenn der feinere, als wenn der stärkere Draht im gleichen Abstande vom Hauptdrahte ausgespannt wird. Denn findet in beiden Fällen eine gleiche Elektricitätserregung statt, so nimmt bei der Vertheilung dieses inducirten Stromes der Nebendraht einen gröfseren Theil auf sich, wenn er durch den stärkeren Draht eine bessere, der andere Zweig mit dem feineren Draht eine schlechtere Leitung gewährt, oder mit unseren Worten, wenn der Nebendraht durch eine kürzere Länge, der gespannte durch eine gröfsere compensirt wird. Eben so umgekehrt. — Zum Schlusse noch einige Worte über die verzögernde Wirkung des Nebenstroms auf den Hauptstrom. Wiederum giebt der Hauptstrom die genügende Auskunft. Wir haben gesehen, dafs sich der Strom in die beiden Zweige so vertheilt, und sich in ihnen bei dieser Vertheilung so schwächen kann, dafs er in seiner

Vereinigung nicht mehr dieselbe Gröfse erreicht, als wenn er nur durch einen Zweig bei geöffnetem anderem hindurchgegangen wäre. Dieselbe Vertheilung findet auch bei dem durch die gebundene Elektricität erregten Strome statt; er vertheilt sich nach demselben Gesetze in die beiden Zweige des Ringes. So oft daher auch hier die Vertheilung von der Art ist, dafs die übrigbleibende freie Elektricität, die aus der gebundenen hervortrat, nicht mehr dieselbe Gröfse hat, als die gebuudene, die ihr den Impuls gab, so oft kann die freie Elektricität nicht mehr hinreichen die gebundene auszugleichen, wenn diese nach Ablauf des Hauptstromes ebenfalls frei wird. Gebundene Elektricität wirkt aber auf die freie zurück, von der sie gebunden wird, und sicher ist das Band zwischen ihnen stärker, als man anzunehmen geneigt scheint; kann demnach die gebundene Elektricität nicht wieder in der freien verschwinden, der sie den Ursprung gab, so kann auch die freie Elektricität nicht fort, von der sie gebunden ward. Die Folge hiervon ist, dafs sich der Strom im Hauptdrahte eben so verlangsamen mufs, als sich das Verschwinden der gebundenen Elektricität in dem Nebendrahte verlangsamt.

Meiningen, 1843.

VI. *Ueber die tägliche Variation der magnetischen Elemente in München;*

von J. Lamont.

Director der Königlichen Sternwarte.

Im Jahre 1840 habe ich, der Aufforderung der Königl. Societät in London entsprechend, und nach vorläufigem Benehmen mit Hrn. Staatsrath Kupffer, ein magnetisches Observatorium an der hiesigen K. Sternwarte eingerichtet, um correspondirend mit den brittischen und

russischen Observatorien eine stündliche Beobachtungsreihe herzustellen. Die Dauer der Beobachtungen ursprünglich auf drei Jahre, nämlich von 1840 bis 1842, festgesetzt, ist bekanntlich nach Ablauf jener Periode von der brittischen und russischen Regierung bis Ende des Jahres 1845 verlängert worden, weil die in der ersten Periode gewonnenen Resultate noch nicht die gewünschte Sicherheit und Ausdehnung erhalten zu haben scheinen; auch die hiesige Anstalt soll, Königlicher Verfügung zufolge, auf die eben bemerkte Dauer in Thätigkeit verbleiben.

Die Zahl der in unserem Observatorium bis jetzt aufgezeichneten Beobachtungen geht bereits über 23000 für Declination und eben so viele für Horizontal-Intensität; die erst im gegenwärtigen Jahre angefangenen Inclinationsbeobachtungen sind schon nahe bis auf 7000 angewachsen. Es ist meine Absicht aus dieser grofsen Masse sorgfältig gesammelten Materials nach und nach einzelne Ergebnisse mitzutheilen; für jetzt wähle ich die Darstellung der täglichen Variationen.

Zwei Gründe vorzüglich bestimmen mich, die folgenden Resultate bekannt zu machen. Für's Erste scheint es mir für Diejenigen, welche sich mit Erdmagnetismus beschäftigen, ohne gerade ununterbrochene Beobachtungsreihen anstellen zu können, von besonderem Interesse, eine vollständige Darstellung des Ganges der magnetischen Variationen vor Augen zu haben, weil darnach die Zahl und die Zeit der Beobachtungen sich richten mufs, und es ist mir nicht bekannt, dafs so umfassende Resultate, wie sie das hiesige Observatorium geliefert hat, bisher wären zur allgemeinen Kenntnifs gebracht worden. Für's Zweite sind in dem hiesigen Observatorium verschiedene Einrichtungen und Vorsichtsmafsregeln getroffen worden, welche den Zweck hatten, *nachweisbar richtige* Bestimmungen zu gewähren, und welche erst nach und nach anderwärts Berücksichtigung zu finden

an-

angefangen haben, so dafs jedenfalls längere Zeit vergehen wird, bis eine Beobachtungsreihe, die auf *gleiche Sicherheit*, wie die hiesige, Anspruch machen könnte, hergestellt seyn wird.

Zur Begründung des eben Gesagten finde ich es nöthig einige Worte über die Geschichte und den gegenwärtigen Stand unserer magnetischen Einrichtungen beizufügen. Das Observatorium besteht aus einem unterirdischen Baue [1]), der durch einen 130 Fufs langen

1) Das neue magnetische Observatorium in Washington ist nach dem Plane des hiesigen Observatoriums gebaut. Der Zweck, den ich durch einen unterirdischen Bau erreichen wollte, war unveränderliche Temperatur, eine Bedingung, welche nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Weber über den Einfluſs der Temperatur auf Magnetstäbe (Resultate des magn. Vereins, II. Band) als *nothwendig* für *genaue* Beobachtung angesehen werden mufste. Später indessen fand ich durch eigene Versuche, dafs die von Hrn. Prof. Weber gefundenen Resultate und die Folgerungen, welche er darauf gründet, auf einem Versehen beruhen, welches von mir in den „Gelehrten Anzeigen" vom 18. Dec. 1841 und später von Hrn. Prof. Hansteen in seiner trefflichen Abhandlung „*De mutationibus virgae magneticae*" berichtigt worden ist. Nach den jetzt in Beziehung auf magnetische Instrumente getroffenen Einrichtungen, und nachdem es mir insbesondere gelungen ist, eine entsprechende magnetische Compensation für Temperatur-Aenderungen herzustellen, ist eine unveränderliche Temperatur nicht mehr nothwendig. Am geeignetsten scheint es mir, die Variations-Instrumente in einem gewöhnlichen Hause (eine Sternwarte bietet in dieser Beziehung immer geeignete Gelegenheit dar) auf isolirten Postamenten aufzustellen, und die absoluten Bestimmungen entweder ganz auf freiem Felde (wie es leicht mit einem Magertischen Theodoliten geschehen kann), oder in einer von Gebäuden entfernten eisenfreien hölzernen Hütte vorzunehmen. Diese Einrichtung ist zugleich in öconomischer Hinsicht zu empfehlen; die Kosten einer vollständigen Einrichtung für Variationen der drei Elemente, und absolute Bestimmung der Declination und Intensität möchten kaum über 600 Gulden betragen. Die hie und da ausgedrückte Besorgnifs, es möchte das Eisenwerk eines gewöhnlichen Gebäudes auf den Gang der Instrumente einen nachtheiligen Einfluſs haben, beruht nur auf einer vagen Vorstellung von der Wirkungsweise des Eisens; natürlich dürfen *bewegliche* Eisenmassen nicht in der Nähe der Instrumente sich befinden.

unterirdischen Gang mit dem Sternwartgebäude verbunden und hinreichend geräumig ist, dafs man vier grofse Magnetstäbe (ohne dafs der gegenseitige Einflufs beträchtlich wäre) darin aufstellen könnte. Bei der ursprünglichen Einrichtung der Instrumente befolgte ich im Wesentlichen die von Hrn. Hofrath Gaufs aufgestellten Grundsätze; ich gebrauchte 25pfündige Stäbe, und als Theodoliten einen Reichenbach'schen Kreis von $2\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser mit einem Fernrohr von 3 Zoll Oeffnung. Ich hoffte auf solche Weise die möglichste Schärfe in den Bestimmungen zu erlangen. Nachdem ich indessen gegen Ende des Jahres 1840 angefangen hatte, Versuche mit *verschiedenen* Stäben anzustellen, überzeugte ich mich bald, dafs zwei, nach den Grundsätzen des Hrn. Hofrath Gaufs construirte Magnetometer, an *demselben Orte* aufgestellt und *gleichzeitig* beobachtet, niemals, auch nur einen halben Tag hindurch, *parallelen Gang* zeigen. Ich folgerte hieraus, dafs jene Grundsätze selbst nicht alle erforderlichen Bedingungen in sich schliefsen, und dafs noch Umstände wesentlichen Einflufs hätten, welche erst zu ergründen wären. Die darauf unternommene Untersuchung hatte den Erfolg, dafs ich die Ursache entdeckte, von welcher der unrichtige Gang der Magnetometer herrührt, und auf eine neue Construction magnetischer Instrumente geführt wurde, welche, wie ich durch vielfache Vergleichungen nachgewiesen habe, unter allen vorkommenden Umständen parallele Bewegungen zeigen und vollkommen vergleichbare Resultate liefern. Ich unterlasse, hier den Gang und die Ergebnisse der eben erwähnten Untersuchung weiter zu berühren, da ich sie theils in meinen Vorträgen in der Academie (in den »Gelehrten Anzeigen« abgedruckt) theils in der Beschreibung unseres magnetischen Observatoriums und in den »Annalen für Meteorologie und Erdmagnetismus« umständlich dargestellt habe; dagegen glaube ich als Nachweis zu der oben aufgestellten Behauptung, dafs *anderwärts*

Beobachtungsreihen von *gleicher Sicherheit*, wie die hiesigen, nicht hergestellt worden sind, die bisher zur Prüfung der Genauigkeit der Magnetometer angestellten Versuche in Kürze erwähnen zu müssen.

Hr. Quetelet hat in dem VII. Bande der *Bulletins* der Brüsseler Academie zwei Reihen von Beobachtungen bekannt gemacht, welche an der Sternwarte in Brüssel mit zwei gleichen Magnetometern gleichzeitig angestellt waren, und woraus ich folgende Zahlen heraushebe:

Zeit.		Differenz der Magnetometer.
1840. 22. Sept. Ab.	10h 0′	+18″
	5	−14
	10	−26
	15	−28
	20	−41
	25	−24
	30	− 4
	35	+ 2
	40	+16
	45	+ 8
	50	−16
	55	− 2

also in einer Stunde eine Abweichung vom parallelen Gange, die 59″ beträgt. Setzt man entferntere Beobachtungen zusammen, so erhält man folgende Tafel:

September-Termin 1840.

Zeit.		Differenz der Magnetometer.
Ab.	10h 0′	+18″
	20	−41
Morg.	2 30	+16
	5 0	−18
	9 30	+32
	10 0	−41

	Zeit.	Differenz der Magnetometer.
Ab.	7^h 55′	+53″
	8 5	+20
	October-Termin.	
Morg.	9^h 45′	+12″
	50	−47
Mittags	12 45	+74
Ab.	5 30	− 6
	8 45	+47.

Diese Zahlen beweisen, dafs bei zwei gleichen Magnetometern die Abweichung vom parallelen Gange in einem Zeitraume von fünf Minuten bis auf 59″, und in einem Intervalle von eben so vielen Stunden bis auf 1′ 20″ gehen kann. Fehler von ungefähr demselben Betrage habe ich bei dem 25pfündigen Stabe des hiesigen Observatoriums nachgewiesen.

Eine ähnliche Beobachtungsreihe ist in Cambridge von den Hrn. Prof. Bond und Gillifs ausgeführt worden; die Magnetometer waren in demselben Saale, im magnetischen Observatorium, aufgestellt, und wurden gleichzeitig beobachtet. Nach dem mündlichen Berichte des Hrn. Gillifs [1]) hat ein paralleler Gang bei den verschiedenen vorgenommenen Versuchen niemals stattgefunden; die Abweichungen betrugen im Maximum *drei Minuten.*

Eine fernere Beobachtungsreihe wurde im Jahre 1841 von Hrn. Airy in Greenwich angestellt; er richtete im Fitzroy Observatory ein zweites Magnetometer ein, des-

1) Hr. Gillifs, Director der Sternwarte in Washington, befand sich zu Anfang dieses Jahres in München (wo er für jene Sternwarte einen dem Dorpater gleichen Refractor bestellte), und theilte mir die hier erwähnten Resultate behufs der Veröffentlichung mit. Nach den seither von ihm erhaltenen Briefen hatte er im Monat Mai die Beobachtungen selbst von Washington abgesendet; sie sind mir indessen bisher noch nicht zugekommen.

sen Stände gleichzeitig mit dem Magnetometer des Observatoriums aufgezeichnet wurden. Ueber den Erfolg drückt er sich in seinem Jahresberichte für 1842 so aus: »Wir fanden (wie Andere bereits gefunden hatten), dafs die Bewegungen zweier Magnetometer nicht übereinstimmen.« In demselben Berichte sagt er später, er habe sich mit der Temperatur-Correction des Bifilars nicht befassen zu dürfen geglaubt, »bis die grofsen Unregelmäfsigkeiten (*serious irregularities*), denen gegenwärtig der Gang der Declinationsmagnete unterliegt, beseitigt seyn werden.«

Eine wichtige hieher gehörige Beobachtung ist von Hrn. Baily an dem Torsionspendel des Apparats, womit er die mittlere Dichtigkeit der Erde bestimmt hat, gemacht worden. Er bemerkte nämlich, dafs das Torsionspendel, es mochte an zwei Seidenfäden oder an einem Metallfaden aufgehängt seyn, auch wenn keinerlei äufsere Störung, keine Aenderung in der Suspension oder im Beobachtungsfernrohre Schuld seyn konnte, niemals mehrere Stunden hindurch dieselbe Richtung behielt, sondern sich längere Zeit nach der einen, dann wieder nach der andern Richtung, und zwar ganz frei von Oscillationen bewegte. Im Jahre 1841 theilte ich ihm meine an Magneten gemachten Beobachtungen mit, und drückte die Ueberzeugung aus, dafs die Bewegung des Torsionspendels derselben Ursache, welche ich bei Magneten als wirksam erkannt hätte, nämlich der durch Temperaturänderung erzeugten Circulation der Luft, zuzuschreiben sey, worüber er leicht entscheiden könnte, wenn er nur mit einigen Tropfen Weingeist die eine Seite des Pendelkastens bespritzen würde; wäre nämlich meine Voraussetzung gegründet, so müfste die durch die Evaporation des Weingeistes hervorgebrachte, wenn auch sehr geringe, Temperaturänderung im Innern des Kastens eine Circulation der Luft in einem bestimmten Sinne hervorbringen; diese Luftbewegung, einmal hervorgebracht,

würde lange Zeit andauern und das Pendel nach einer Seite abgelenkt halten. Hr. Baily nahm das Experiment vor, und hat den vorausgesagten Erfolg bestätigt gefunden, wie man aus dem XII. Bande der *Memoirs of the Royal Astronomical Society* ersehen kann.

Die oben angeführten Prüfungen des Ganges der Magnetometer sind die einzigen, welche bisher bekannt gemacht worden sind; sie stimmen alle darin überein, dafs in der Construction eine Ursache liegen mufs, welche bewirkt, dafs zwei Magnetometer nicht gleichen Gang zeigen, also auch die wahre Richtung der magnetischen Kraft nicht mit Sicherheit angeben. Was diese Ursache sey, habe ich in den oben bereits angeführten Schriften umständlich nachgewiesen, und auch gezeigt, dafs, wenn man diese Ursache beseitigt, verschiedene Magnete einen vollkommen parallelen Gang einhalten. In Beziehung auf die bei den nachfolgenden Beobachtungen gebrauchten Apparate bemerke ich noch Einiges, was zum Verständnisse nothwendig seyn möchte.

Der Declinations-Apparat besteht aus einer Nadel von ungefähr $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge, 3 Linien Breite und 0,2 Linien Dicke, mit einem Spiegel nach der ursprünglichen Poggendorff'schen Einrichtung versehen, und in einem hölzernen Kästchen sehr enge und luftdicht eingeschlossen. Das Kästchen ist an einer isolirten hölzernen Säule befestigt; in einer Entfernung von 25 Fufs findet sich das Fernrohr und die Glasskala auf einer isolirten steinernen Säule aufgestellt. Die unveränderte Lage des Fernrohrs wird mittelst einer Spiegelmire, in der von Hrn. Kreil eingeführten Weise, controlirt; die Spiegelmire selbst wird jedesmal mit Hülfe eines Theodoliten auf der Hauptmire (an der Ecke der St. Anna-Kirche, in einer Entfernung von 3000 Fufs) bezogen. Um von der Stabilität des Fernrohrs einen Begriff zu geben, führe ich die in den Monaten August bis October erhaltenen Bestimmungen an:

Aug.	26	Correction des Fernrohrs	—1',25
	28	- - -	—1,13
	31	- - -	—1,05
Sept.	1	- - -	—1,08
	23	- - -	—1,13
	30	- - -	—1,03
Oct.	16	- - -	—1,08
	25	- - -	—1,15.

Die geringen Differenzen mögen wohl in der Unsicherheit der Messung der terrestrischen Mire ihren Ursprung haben; eine Aenderung in der Lage des Fernrohrs selbst ist, glaube ich, nie vorgekommen, als wenn eine gewaltsame äufsere Einwirkung sta''fand.

Die Richtigkeit des Ganges der Declinationsnadel ist durch viele Vergleichungen mit anderen Apparaten (worüber in der Beschreibung des magnetischen Observatoriums, dann in den Annalen für Meteorologie und Erdmagnetismus das Nähere zu finden ist) nachgewiesen worden; eben so hat die Uebereinstimmung der Variationen mit den von Zeit zu Zeit mittelst eines eigenen Instruments vorgenommenen absoluten Messungen zur Bestätigung des richtigen Ganges gedient.

Bei Einrichtung eines Variations-Instruments für Horizontalintensität habe ich verschiedene Schwierigkeiten zu beseitigen gefunden. Meine Versuche mit grofsen Stäben, wobei ich theils die Bifilar-Suspension, theils die Torsion einer stählernen Spiralfeder gebrauchte, haben gezeigt, dafs, wenn auch eine vollständige Controle für die Suspension vorhanden wäre, zwei Umstände noch bestehen würden, von denen ein nachtheiliger Einflufs wohl kaum sich vermeiden liefse, nämlich die Abhängigkeit des Stabmagnetismus von der *Temperatur* und von der *Zeit*. Die Empfindlichkeit grofser Stäbe für Wärmeänderung ist so beträchtlich, dafs die Wärmecorrection unter gewöhnlichen Umständen immer die tägliche magnetische Variation übertrifft, im Winter sogar um das Drei- bis Vierfache. In sofern ist das Bifilar geeigneter

die Temperatur der Luft als die Aenderungen der magnetischen Intensität zu messen. Sollte die tägliche Variation der Intensität bis auf den zehnten Theil genau bestimmt werden, so müfste man bis auf 0°,05 die Temperatur des Stabes kennen; Jedermann weifs, welche Schwierigkeit eine so genaue Angabe der Temperatur eines Stabes von beträchtlichem Volumen hat.

Nicht minder nachtheilig zeigt sich das allmälige Nachlassen des Stabmagnetismus. Die Controle dafür wären die absoluten Intensitätsmessungen; allein bei Ausführung dieser Messungen nach der Methode des Hrn. Hofrath Gaufs ist es mir, eben so wenig wie Andern, gelungen, jenen Grad von Schärfe zu erreichen, der nöthig wäre, um nur mit einiger Sicherheit den allmäligen Kraftverlust des Intensitätsstabes zu messen. Bei näherer Untersuchung habe ich überdiefs erkannt, dafs der Anwendung jener Methode nicht blofs *practische* Schwierigkeiten entgegenstehen, sondern auch theils die unvollständige Entwicklung des Ausdrucks für die Tangente der Ablenkung, theils der von Hrn. Hofrath Gaufs nicht beachtete Umstand, dafs in den Stäben durch die magnetische Kraft der Erde Magnetismus inducirt wird, auf beträchtlich verschiedene Ergebnisse, je nach den Dimensionen und der Härte der Stäbe führen müssen [1]).

1) Die genauesten Messungen nach der Methode des Hrn. Hofr. Gaufs hat Hr. Dr. Goldschmidt in Göttingen im Jahre 1841 gemacht; an zwei aufeinanderfolgenden Tagen findet sich für die absolute Intensität 1,7840 der entsprechende Theilstrich der Skala des Bifilars:

855
865
913
851.

In Folge der oben bemerkten Verhältnisse ist übrigens die gefundene Intensität schon in der dritten Decimalstelle fehlerhaft. Die unvollständige Entwicklung des Ausdrucks für die Ablenkungstangente, läfst sich leicht verbessern; den richtigen Ausdruck habe ich im IV. Hefte der „Annalen für Meteorologie und Erdmagnetismus“ gegeben; was den inducirten Magnetismus der Stäbe betrifft, so lassen die Magne-

Den verschiedenen hier angedeuteten Uebelständen habe ich durch folgende Einrichtung zu begegnen gesucht. Das Variations-Instrument für Horizontalintensität besteht aus einer kleinen Nadel von derselben Gröfse, wie die Declinationsnadel, mit einem Spiegel versehen und in gleicher Weise eingeschlossen; sie wird um einen Winkel von 52° vom Meridian abgelenkt gehalten durch zwei auf ihre Länge senkrechte und symmetrisch beiderseits festgemachte kleine Magnete. Diese Ablenkungsmagnete sind für Temperaturänderungen compensirt nach der in den Annalen f. Met. u. Erdmagn. I. Heft angedeuteten und ausführlicher in den *Bulletins* der Brüsseler Academie (X. Bd.) beschriebenen Methode, so zwar, dafs keine Temperatur-Correction nöthig ist. Die Bestimmung des allmäligen Kraftverlustes der Ablenkungsmagnete erlange ich durch absolute Intensitätsmessungen nach der in meiner Abhandlung in den Denkschriften der Academie (III. Bd. S. 621) dargestellten Methode. Um zu zeigen, in wiefern diese Hülfsmittel entsprechen, führe ich hier einen Theil der neuesten Bestimmungen, nämlich die mit dem Magnet No. IX gemachten Messungen, an. Neben der absoluten Intensität findet man den correspondirenden Stand des Differential-Instruments, wie er abgelesen wurde, dann den aus der absoluten Intensität berechneten Stand, den das Differential-Instrument hätte geben sollen, unter der Voraussetzung, dafs der Intensität 1,9354 der Stand 0 am 21. Juni entsprach, und dafs durch den Kraftverlust der Ablenkungsmagnete die Nadel des Differential-Instrumentes täglich 0,117 Skalatheile dem Meridian sich nähert. Ein Skalatheil beträgt 0,00012 der Intensität.

tometer zur Bestimmung desselben die nöthige Feinheit der Messung practisch nicht zu.

Tag.	Absolute Intensität.	Stand d. Differential-Instrum.		Differenz.
		Beobachtet.	Berechnet.	Beob. — ber. Stand.
Juni 21	1,9370	+ 5,5	+ 7,7	—2,2
22	1,9366	6,6	5,1	+1,5
28	1,9357	1,5	2,4	—0,9
Juli 28	1,9362	4,5	8,0	—3,5
Aug. 19	1,9366	13,8	12,3	+1,5
21	1,9361	10,3	10,4	—0,1
Oct. 5	1,9346	9,8	9,0	+0,8
31	1,9337	7,9	8,2	—0,3
Nov. 2	1,9349	14,1	13,5	+0,6
3	1,9334	7,9	8,1	—0,2

Die drei letzten Messungen sind von Hrn. Ångström, Observator der Sternwarte in Upsala, die früheren von einem Gehülfen des magnetischen Observatoriums gemacht. Im Ganzen beträgt die Anzahl der Intensitätsmessungen seit Ende Oct. 1841 über hundert, wobei zwei verschiedene Apparate und drei Hauptmagnete (No. V, VI, IX) angewendet worden sind; eine so grofse Uebereinstimmung mit dem Variations-Instrumente, wie in dem eben gegebenen Beispiele, findet man übrigens in früherer Zeit nicht immer, woran nicht die Theorie, sondern die Ausführung Schuld war. Das zuerst gebrauchte Variations-Instrument hatte Ablenkungsmagnete, die sehr schnell an Kraft verloren, und nie, so lange das Instrument gebraucht wurde, zu einem constanten Stande gelangten. Ferner haben die vorgenommenen Versuche gezeigt, dafs Temperatur und Feuchtigkeit, wahrscheinlich durch ihren Einfluſs auf das hölzerne Gestelle, wie durch ihren Einfluſs auf den Kraftverlust der Magnete störend eingewirkt haben; jedoch ersieht man aus den insbesondere in den Annalen für Meteorologie und Erdmagnetismus gegebenen Nachweisungen, dafs die Unsicherheit der Bestimmungen immer in *sehr enge Gränzen* eingeschlossen blieb.

Das Inclinations-Instrument, welches bei den Beob-

achtungen des hiesigen Observatoriums gebraucht wird, hat ganz dieselbe Construction, wie das Intensitäts-Instrument, mit dem Unterschiede, dafs an der Stelle der zwei Ablenkungsmagnete zwei senkrechte Eisenstäbe fest gemacht sind, so dafs das untere Ende des einen und das obere Ende des anderen Stabes sich in gleicher Höhe mit der Magnetnadel befinden. Das Instrument, dessen vollständige Theorie in den »Gelehrten Anzeigen« vom 16. Juli 1843 gegeben ist, unterscheidet sich von dem Inclinometer des Hrn. Lloyd wesentlich dadurch, 1) dafs nicht ein, sondern zwei Eisenstäbe gebraucht werden, und hiemit eine Controle der Suspension unnöthig wird, 2) dafs die Eisenstäbe nicht in einer auf den magnetischen Meridian, sondern in einer auf die Länge der Nadel senkrechten Ebene [1]) sich befinden, 3) dafs die Verhältnisse der Induction im weichen Eisen nicht durch Umkehrung der Stäbe, sondern durch einen Hülfsmagnet bestimmt werden.

Bei sämmtlichen Instrumenten des hiesigen Observatoriums sind die Nadeln so luftdicht eingeschlossen, dafs die Vibrationen der Luft keinen Einfluſs darauf haben; sie folgen den Aenderungen der erdmagnetischen Kraft, ohne zu oscilliren, und jede einzelne Ablesung bezeichnet den richtigen Stand für den Augenblick der Ablesung, deshalb wird bei jeder Beobachtung auch nur *eine* Ablesung gemacht [2]).

1) Dafs man einen wesentlichen Vortheil bei allen Ablenkungen dadurch erlangt, wenn die ablenkende Kraft senkrecht auf der Mitte des abgelenkten Magnets steht, habe ich zuerst in der Beschreibung des hiesigen Observatoriums gezeigt; früher wurden alle Ablenkungen so gemacht, dafs die ablenkende Kraft senkrecht auf den magnetischen Meridian war.

2) Unter mancherlei sonderbaren Behauptungen, welche Hr. Prof. Weber in No. 464 der Astronomischen Nachrichten vorbringt, und welche fast alle, eben sowohl mit bekannten Lehrsätzen der Physik, als mit speciell angestellten Versuchen im Widerspruche stehen, findet sich auch die Aeufserung: es sey ein „*hyperbolischer Ausdruck*“

Aufser den oben bemerkten Instrumenten finden sich im Observatorium ein zweiter Declinations- und ein zweiter Intensitäts-Apparat von derselben Construction, wie

von mir, wenn ich sage, dafs die im hiesigen Observatorium aufgestellten Instrumente nicht oscilliren. Ich werde hier den Weber'schen Aufsatz weiter nicht berühren; dagegen halte ich es für zweckmäfsig eine irrthümliche Ansicht zu berichtigen, welche, wie so viele Andere im Fache des Erdmagnetismus, ohne gehörige Begründung aufgestellt, und ohne Prüfung sehr allgemein angenommen worden ist, dafs nämlich die Oscillationen, welche man an den Magnetometern bemerkt, in der magnetischen Kraft ihren Ursprung haben, und dafs die Beruhigung durch einen sogenannten Dämpfer ein wesentliches Erfordernifs sey. Die Sache verhält sich ganz anders. Die Oscillationen, bis auf einen ganz unbedeutenden Betrag, der von dem Verhältnisse des Stabs zu der Schnelligkeit der magnetischen Aenderungen abhängt, werden nur durch die Unruhe der Luft veranlafst, und hören auf, sobald man die Magnetkästen gehörig verschliefst, und keine zu grofse Luftmasse in den Kästen sich befindet. Zuerst ist dieſs durch die im hiesigen Observatorium vorgenommenen Experimente dargethan worden; später hat es Hr. Airy an grofsen Stäben nachgewiesen; nachdem er seine Magnete (wenn ich nicht irre, 4pfündige Stäbe) in doppelte luftdichte Kasten eingeschlossen hatte, hörten die Oscillationen auf, und es wird nun in Greenwich nur *eine* Ablesung bei jeder Beobachtung gemacht. Was die Oscillationen betrifft, welche dadurch veranlafst werden, wenn die Bewegung des Stabes langsamer ist, als die Aenderung der magnetischen Kraft, so kann man auf deren wahrscheinlichen Betrag aus einer von mir in der Academie gelesenen Note über die Schnelligkeit der magnetischen Aenderungen (Gel. Anzeigen vom 18. Dec. 1841) schliefsen. Um bestimmte Erfahrungen hierüber zu besitzen, habe ich kürzlich einen 10pfündigen Stab mit 32″ Oscillationszeit im magnetischen Observatorium aufgestellt, und zwar nicht vollkommen, aber nahe luftdicht eingeschlossen. Nach mehrtägigen Beobachtungen blieb der Stab theils ganz ruhig, theils zeigte er Oscillationen, die gewöhnlich zwischen 6″ und 12″ betrugen, wohl nie (als etwa bei gröfseren Störungen) über 30″ hinausgingen. Die Vergleichung des Ganges mit den kleinen Magnetnadeln zeigte (aufser bei solchen Aenderungen, denen der 10pfündige Stab seines Trägheitsmoments wegen nicht nachkommen konnte) eine treffliche Uebereinstimmung. Der Stab wurde später in einem Kasten aufgehängt, bei welchem die Oeffnung vor dem Spiegel frei blieb, zugleich wurde ein ziemlich schwacher Dämpfer angebracht. Die hierauf gemachten Vergleichungen mit den kleinen

die Hauptinstrumente; sie werden, wie ich bereits bemerkt habe, benutzt, um die Hauptinstrumente zu controliren und die Richtigkeit ihres Ganges unter verschiedenen Umständen zu prüfen.

Nach dieser Einleitung lasse ich nun die Tabellen der täglichen Bewegung folgen, wie sie aus den Monatmitteln sich ergeben, und zwar für Declination vom Monat Juli 1841, für Horizontalintensitat vom Monat November desselben Jahres angefangen. Was die früher mit grofsen Magnetstäben angestellten Beobachtungen betrifft, so habe ich sie hier weggelassen, weil sie jedenfalls nur auf einen geringeren Grad von Sicherheit Anspruch machen können.

Nadeln zeigten dieselbe Uebereinstimmung nicht mehr, und der Stab oscillirte mehr mit dem Dämpfer als früher bei luftdichter Einschliefsung ohne Dämpfer. Diefs rührte natürlich von der Luft her, durch deren Vibrationen der Stab beständig neue Impulse erhielt.

Im Ganzen geht aus dem Gesagten hervor, dafs die Luft, sobald sie Zutritt hat, auf die Bewegung eines Magnetometers *störend einwirkt*, und dafs es deshalb unbedingt nothwendig ist, die Magnete luftdicht einzuschliefsen. Was den Dämpfer betrifft, so ist er, wenn ein Magnet luftdicht eingeschlossen wird, unnöthig, und vermindert, wenn die Luft Zutritt hat, nur die Gröfse, nicht die Unregelmäfsigkeit der Oscillationen. Es ist hier übrigens nur von den *Vibrationen* der Luft die Rede, nicht von der andauernden *Strömung*, die sich bei jeder eingeschlossenen Luftmasse, wenn Temperaturänderungen vorkommen, einrichtet, und deren Einflufs viel nachtheiliger ist, als jener der Vibrationen.

Täglicher Gang der Horizontalintensität

in Zehntausendstel der

Morgens.

	Monat.	1h.	2h.	4h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	11h.	12h.
1841.	November		3,86	5,59	5,40	5,21	5,46	3,88	2,09	0,02	0,00
	December		3,16	4,97	6,70	6,96	7,32	6,01	4,38	2,64	4,88
1842.	Januar . .		0,65	1,97	3,98	5,07	4,08	2,08	0,00	0,16	2,15
	Februar		3,40	3,50	5,12	5,20	4,24	2,87	0,83	0,00	0,47
	März . . .		6,53	6,96	6,73	5,27	3,61	0,72	0,00	0,56	2,89
	April . .		13,90	12,25	11,00	8,57	5,23	2,30	0,73	0,00	4,15
	Mai . . .		8,83	7,73	5,99	3,83	1,31	0,00	0,62	4,33	6,24
	Juni . . .		10,24	11,89	4,58	1,34	0,36	0,30	0,00	2,70	5,77
	Juli . . .		14,42	11,84	9,00	6,58	2,83	0,00	1,90	3,89	6,10
	August . .		12,28	10,69	8,87	3,58	0,70	0,00	1,62	3,05	7,93
	September		12,17	11,50	8,74	5,68	2,36	0,96	0,00	2,45	7,63
	October		10,22	11,09	10,64	9,12	5,68	2,68	0,00	0,85	3,13
	November		6,42	7,58	7,05	6,73	5,59	3,05	0,00	0,14	0,79
	December		1,75	3,43	4,94	4,54	3,71	1,42	0,00	0,00	0,49
1843.	Januar . .	2,52	2,66	4,02	5,80	6,20	5,69	3,01	0,91	0,01	0,00
	Februar	4,13	3,05	2,45	2,99	3,45	3,48	1,73	1,22	0,00	0,76
	März . . .	7,40	7,62	6,82	7,36	7,42	5,60	3,37	0,68	0,00	3,13
	April . .	9,82	9,64	8,16	8,32	7,60	5,70	1,46	0,00	1,75	4,68
	Mai . . .	10,93	10,02	9,42	7,07	4,06	1,36	0,00	1,03	2,68	6,12
	Juni . . .	13,62	12,12	12,05	10,52	8,17	4,72	1,32	0,00	0,93	3,67
	Juli . . .	15,76	14,81	13,97	11,75	9,66	6,18	2,77	0,00	0,11	3,37
	August . .	17,83	15,96	15,59	11,62	10,08	5,21	2,38	0,00	2,57	7,79
	September	14,56	15,07	14,60	13,09	9,98	6,02	2,48	0,00	1,10	7,37
	October	12,31	11,73	12,05	13,31	11,22	6,49	2,93	0,00	0,56	2,13

Täglicher Gang der Inclination

in Minuten

Morgens.

1843.	Februar	0,00	0,15	0,19	0,10	0,03	0,03	0,32	0,44	0,64	0,75
	März . . .	0,00	0,04	0,09	0,08	0,05	0,29	0,56	0,92	0,99	0,63
	April . .	0,00	0,00	0,20	0,28	0,35	0,52	1,00	1,14	0,94	0,66
	Mai . . .	0,24	0,40	0,51	0,72	1,22	1,61	1,78	1,57	1,39	0,92
	Juni . . .	0,15	0,34	0,27	0,61	1,03	1,60	2,07	2,19	1,93	1,70
	Juli . . .	0,00	0,15	0,23	0,56	0,86	1,39	1,79	2,11	2,12	1,72
	August . .	0,00	0,27	0,29	0,99	1,12	1,81	2,18	2,51	1,99	1,25
	September	0,46	0,40	0,39	0,62	1,11	1,74	2,20	2,52	2,38	1,82
	October	0,32	0,42	0,28	0,00	0,45	1,10	1,61	1,83	1,95	1,78

nach den monatlichen Mitteln,

Intensität ausgedrückt.

Abends.

1h.	2h.	3h.	4h.	5h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	11h.	12h.
1,88	1,13	0,41	0,54	1,59	2,93		3,11		1,94		1,96
4,78	2,00	0,82	0,96	1,20	0,00		0,36		2,69		2,30
2,76	3,35	2,42	1,40	1,10	1,76		1,67		1,22		0,53
1,40	2,62	1,66	1,13	0,40	2,24		3,59		1,84		2,52
4,77	6,31	7,19	6,00	5,57	6,73		6,85		6,84		5,40
8,98	10,55	13,97	13,65	13,27	14,05		18,10		15,48		16,22
6,85	8,21	10,26	9,19	8,68	10,93		11,47		11,54		10,07
6,79	10,98	13,68	13,87	13,12	14,22		13,53		13,74		11,54
8,23	12,43	13,61	15,76	16,42	17,21		18,67		16,82		14,94
11,68	12,31	13,33	14,00	12,62	14,17		18,19		18,44		15,62
11,03	13,12	13,07	11,48	11,95	13,55		16,51		14,62		13,97
5,54	7,75	6,89	6,68	8,39	9,18		10,04		10,54		10,12
1,44	1,26	1,31	1,40	2,82	4,37		6,64		4,45		5,20
1,52	1,39	2,03	1,58	1,57	2,40		0,91		1,12		1,87
2,00	2,81	3,73	3,86	2,72	2,72		3,02		3,04	2,40	3,31
2,35	1,55	1,84	1,61	1,45	0,86	3,26	2,74	4,19	3,61		4,27
4,73	6,20	5,06	5,52	4,90	4,19	4,46	5,06	6,36	6,73		5,92
6,82	8,06	8,09	8,37	8,51	8,76	8,17	9,10	9,31	10,10		9,38
9,72	12,60	12,17	11,18	13,17	13,26	13,28	12,32	11,74	11,95		10,43
8,53	11,51	13,12	13,20	14,82	13,54	15,38	16,28	15,85	15,88		15,08
7,74	9,00	14,03	14,10	14,98	15,73	15,18	15,36	15,57	16,67		15,70
11,21	13,21	15,48	16,02	16,13	16,87	18,70	18,97	19,38	19,56		17,05
9,36	9,62	10,88	11,47	10,91	11,44	15,43	14,34	16,30	17,45		14,75
5,04	7,14	7,55	6,80	8,12	10,10	9,12	11,80	12,20	13,15		11,98

nach den monatlichen Mitteln,

ausgedrückt.

Abends.

0,52	0,53	0,68	0,73	0,76	0,74	0,96	0,53	0,26	0,30		0,17
0,42	0,29	0,41	0,52	0,52	0,55	0,59	0,42	0,17	0,08		0,09
0,44	0,56	0,70	0,73	0,65	0,54	0,62	0,51	0,32	0,16		0,17
0,62	0,44	0,55	0,60	0,37	0,28	0,00	0,11	0,23	0,17		0,34
1,17	0,99	0,74	0,71	0,63	0,57	0,15	0,09	0,02	0,00		0,07
1,25	1,11	0,58	0,62	0,56	0,40	0,38	0,36	0,19	0,02		0,15
0,95	0,86	0,86	0,85	0,64	0,51	0,18	0,09	0,14	0,01		0,25
1,64	1,67	1,55	1,56	1,48	1,44	0,77	0,72	0,40	0,00		0,43
1,54	1,35	1,33	1,43	1,24	0,85	0,65	0,51	0,37	0,23		0,61

Täglicher Gang der Totalintensität

in Zehntausendstel der

Morgens.

	Monat.	1h.	2h.	4h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	11h.	12h.
1843.	Februar	2,20	1,60	1,11	0,89	1,61	1,61	0,79	0,64	0,00	1,05
	März . . .	4,40	4,74	4,09	4,60	4,56	3,56	2,06	0,47	0,00	2,05
	April . . .	6,35	6,17	5,16	5,66	5,06	3,79	1,05	0,00	1,14	3,21
	Mai . . .	6,29	5,85	5,55	3,85	2,36	0,95	0,00	0,40	1,50	3,50
	Juni . . .	7,66	6,77	6,46	5,93	4,88	2,92	1,15	0,00	0,59	2,39
	Juli . . .	9,38	8,88	8,26	7,04	5,86	4,00	1,79	0,00	0,11	2,18
	August . .	10,00	9,15	8,70	7,01	5,84	3,10	1,39	0,00	0,99	3,88
	September	8,65	9,04	8,51	7,71	6,00	3,98	1,51	0,00	0,67	5,20
	October.	7,77	7,42	7,32	7,81	7,11	4,29	2,27	0,00	0,96	2,01

Die vorhergehenden Tafeln enthalten die regelmäfsigen täglichen Aenderungen der magnetischen Kraft der Erde, und stellen die Abhängigkeit derselben von der Jahreszeit dar. Die Aenderungen einzelner Tage weichen übrigens immer von diesem Typus beträchtlich ab; die Differenzen der correspondirenden Stunden einzelner Tage können bei der Declination 5′, bei der Horizontalintensität 0,0015, bei der Inclination 1′,5 betragen, ohne dafs man diefs als eine eigentliche magnetische Störung anzusehen hätte. Merkwürdig ist es jedoch, dafs diese Unregelmäfsigkeiten wenig Einfluſs auf die täglichen Mittel haben, wie aus folgender Tafel hervorgeht, wo die Mittel der zwei stündlichen Beobachtungen für den Monat September 1843 zusammengestellt sind.

		Tägliche Mittel der			
		Declination.	Inclination.	Hor.-Int.	Tot.-Int.
1843.	Sept. 1	0′ 37″	0′ 42″	10,0	8,8
	2	1 1	1 27	5,8	6,3
	3	0 7	0 58	7,9	8,0
	4	0 48	1 23	7,9	8,3
	5	1 51	1 47	2,6	4,1
	6	0 59	1 5	6,2	6,0
	7	0 56	1 28	5,3	5,9
	8	0 37	0 57	4,3	3,7
	9	0 54	1 17	3,8	4,1

nach den monatlichen Mitteln,

Totalintensität ausgedrückt.

Abends.

1h.	2h.	3h.	4h.	5h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	12h.
1,97	1,31	1,93	1,86	1,76	1,14	2,84	2,40	3,01	2,56	2,83
3,00	4,07	3,30	4,30	3,56	2,83	3,22	3,34	3,87	3,97	3,20
4,67	6,44	6,70	7,05	6,95	6,88	6,54	7,11	6,79	7,09	7,42
6,18	8,49	8,37	8,58	8,84	8,65	7,87	7,25	7,04	7,06	6,05
5,63	7,70	8,88	8,93	10,14	8,82	9,39	10,09	9,48	9,41	8,85
5,03	5,95	9,47	9,40	10,15	10,51	10,29	10,04	10,71	10,33	9,74
6,41	8,19	10,45	10,88	10,43	10,80	11,54	11,51	11,98	11,91	10,13
6,65	6,99	7,90	8,50	7,71	8,11	10,06	8,79	9,84	9,96	8,47
4,16	5,69	5,99	5,59	6,32	7,14	5,58	7,81	7,80	8,32	8,28

		Tägliche Mittel der			
		Declination.	Inclination.	Hor.-Int.	Tot.-Int.
1843. Sept.	10	0′ 27″	1′ 28″	5,6	6,3
	11	1 19	1 35	5,1	6,1
	12	1 9	1 18	6,3	6,3
	13	0 37	1 23	5,1	5,6
	14	0 7	1 11	5,9	5,9
	15	0 32	1 4	5,6	5,2
	16	0 11	0 50	6,8	5,9
	17	0 26	0 37	7,4	5,9
	18	1 0	0 0	10,8	7,7
	19	1 4	1 12	2,2	2,2
	20	0 46	1 19	2,0	2,4
	21	0 0	1 18	1,3	1,6
	22	0 33	1 24	1,1	0,3
	23	1 5	1 23	2,0	2,5
	24	0 5	0 54	0,6	0,0
	25	0 54	1 19	6,0	5,9
	26	0 51	1 12	3,6	3,6
	27	0 44	0 52	4,4	3,6
	28	0 57	1 38	0,0	1,1
	29	0 4	1 5	3,5	3,2
	30	0 14	1 38	3,7	2,7

Um die Abweichungen augenscheinlicher zu machen, sind die kleinsten Werthe von allen übrigen abgezogen. Bei der Horizontal- und Total-Intensität ist als Einheit,

Alle diese Versuche habe ich wiederholt mit einem ebenfalls sehr empfindlichen Säulen-Elektroskope, und habe sie so vollkommen richtig gefunden, als sie von einem Fechner nur zu erwarten waren.

Diese Erscheinungen erklärt Fechner folgender Weise: »Dafs das Maximum der Wirkung in einiger Entfernung von der oberen Scheibe eintritt, kann nichts Auffallendes haben. Für alle Punkte der oberen Scheibe mufs die Wirkung der negativen Elektricität, die sie enthält, genau im Gleichgewichte seyn mit der Wirkung der positiven Elektricität der unteren Scheibe, sonst müfste mehr oder weniger Elektricität in der oberen Scheibe zersetzt werden, und sich an ihr ansammeln, als es der Fall ist. Erhebt man aber die Prüfungsplatte über die obere Scheibe, so nimmt ihr Abstand von den Punkten der oberen Scheibe in anderem Verhältnisse zu, als von denen der unteren Scheibe, daher fängt diese an zu überwiegen. Inzwischen kann die Wirkungszunahme mit Erhebung der Prüfungsplatte nur bis zu einem gewissen Maximum gehen, weil bei grofser Entfernung die Wirkung jeder Scheibe für sich schon verschwindet.«

So scharfsinnig diese Erklärung auch ist, so scheint sie mir dennoch nicht die richtige zu seyn.

Stellt man eine elektrische Kugel in irgend einem freien Raume gut isolirt auf, so wirkt sie auf irgend einen andern Körper nach allen Richtungen in gleichen Entfernungen gleich stark. Nähert man sich dieser Kugel noch mit einem zweiten isolirten oder nicht isolirten Leiter, so wird dadurch die vertheilende Wirkung auf den anderen Körper nur geschwächt, nie aber in jeder Entfernung aufgehoben. Nimmt man anstatt der Kugel eine Platte, wie auch Fechner z. B. that, so wird dadurch in der Hauptsache nichts geändert. Stellt man in der Nähe dieser elektrischen Platte eine eben so grofse nicht isolirte auf, parallel mit ihr und so, dafs ihre Mittelpunkte in einer auf die Platten Lothrechten liegen, so

entsteht hinter dieser zweiten Platte ein cylindrischer Raum, dessen krumme Oberfläche direct von der unteren Platte durch Vertheilung elektrisch wird. Da sich aber auch der von dieser Oberfläche eingeschlossene Raum elektrisch zeigt, so entsteht die Frage, woher diese Elektricität rühre?

Meines Erachtens sind hier drei Fälle möglich. Entweder ist sie die Wirkung der überwiegenden Elektricität der unteren Platte durch die obere hindurch, also, nach Fechner, als die Resultirende der sogenannten gebundenen Elektricitäten beider Platten; oder sie ist die Wirkung jener, durch Vertheilung elektrischen krummen Oberfläche, indem sich von da aus die vertheilende Wirkung auch nach Innen verbreitet; oder aber sie ist das Resultat beider.

Mit dem Wegfallen des ersten oder des zweiten Falles fällt auch der dritte hinweg.

Fechner hat nur den ersten Fall für möglich gehalten, und den zweiten ohne allen Beweis seiner Unstatthaftigkeit beseitigt, dadurch, dafs er seinen Versuch mit dem von Poisson bezeichneten Falle identificirt. Meines Erachtens sprechen Poisson's Rechnungsresultate mehr für den zweiten als ersten Fall. Ich will jedoch den berechneten Fall von Poisson nicht benutzen, weil er sich auf keine Weise durch einen Versuch bestätigen läfst, sondern Versuche anführen, die mir den Fechner'schen, also den ersten Fall als unstatthaft nachgewiesen haben.

Durch Vergröfserung der nicht isolirten Scheibe sollte sich, da hiedurch weder die Quantitäten noch Qualitäten der Elektricitäten geändert werden, an den Erscheinungen des Fechner'schen Versuches der Hauptsache nach nichts ändern; allein man findet, dafs dadurch die Elektricität über der oberen Scheibe schnell abnimmt, und endlich bei einer bestimmten Gröfse dieser Scheibe gänzlich verschwindet. Ich habe mit Platten von 3 bis 36

Zoll Durchmesser experimentirt, und mich hinreichend von der Wahrheit des hier Gesagten überzeugt.

Nimmt man, anstatt der oberen Metallscheibe, eine Holzscheibe von der Art, dafs sie keine Vertheilung von Elektricität zuläfst, so hat man der Qualität nach dieselben Erscheinungen. Auch hier verschwindet nur bei einer bestimmten Gröfse der Holzscheibe hinter ihr jede Spur von Elektricität.

Ich habe bei diesen Versuchen im Allgemeinen gefunden, dafs jedesmal die Wirkung an einer Stelle hinter der oberen Scheibe verschwand, wenn die Entfernung von dem Rande der unteren Scheibe um den Rand der oberen bis zur untersuchten Stelle gleich war jener Entfernung, in welcher die untere Scheibe auf das, nach welcher immer Richtung hin gehaltene Elektroskop nicht mehr unzweifelhaft wirkte.

Um den Versuch jedoch noch schlagender zu haben, umgab ich die obere, der unteren gleich grofse Metallscheibe mit einem an sie sehr gut passenden Ringe von vollkommen ausgetrocknetem Holze. Aber auch hier verschwand jede Spur von Elektricität hinter der so eingefafsten Scheibe, wenn der Ring so grofs war, dafs die Vertheilung um den Rand des Ringes bis zur untersuchten Stelle nicht gelangen konnte.

Stellt man eine Elektrisirmaschine in einem Zimmer auf, etwas seitwärts von einer in ein zweites Zimmer führenden Thür, so findet man, wenn die Maschine in Thätigkeit gesetzt wird, in dem zweiten Zimmer keine Spur von Elektricität, so lange die Thür geschlossen bleibt, man mag welche immer Stelle prüfen, selbst wenn man sich dazu, nach meiner Angabe, diese Ann. Bd. LII, der Kerzenflamme und eines sehr empfindlichen Elektroskopes bedient; aber wohl ja, wenn die Thür offen war.

Jene Erscheinung, die gegen meine Ansicht zu sprechen scheint, dafs nämlich nahe an der oberen Platte der cylindrische Raum sich unelektrisch, in einer gröfseren

Entfernung aber, also auch entfernter von dem Rande der unteren Platte, bedeutend elektrisch zeigt, beruht auf der Thatsache, dafs jeder nicht isolirte Leiter der Elektricität, wenn er sich in einer durch Mit- oder Vertheilung elektrischen Luft befindet, eine unelektriche Sphäre um sich durch Entladung zu erhalten sucht. Man kann sich bei dem vorhergehenden Versuche leicht davon überzeugen. Nahe an der nächsten Wand von der Maschine findet man keine unzweifelhafte Einwirkung auf das Elektroskop, wiewohl dasselbe nach einer andern Richtung im freien Raume noch bedeutende Anzeigen giebt.

Ich will mich nicht länger bei diesen Versuchen aufhalten, da ich die angeführten für hinreichend halte, meine Ansicht zu begründen, dafs nämlich kein elektrischer Körper durch einen nicht isolirten Elektricitätsleiter hindurchwirkt.

Linz, im November 1843.

VIII. *Ueber die Passivität des Eisens, veranlafst durch einen Aufsatz des Hrn. Schönbein; von Martens,*

Prof. der Chemie an der Universität zu Löwen.

Im ersten Hefte des Bandes LIX S. 149 Ihrer schätzbaren Zeitschrift lese ich mit Erstaunen einen Artikel des Hrn. Schönbein, in welchem dieser Gelehrte mir gewissermafsen vorwirft: 1) die hauptsächlichsten Thatsachen der von ihm entdeckten Passivität des Eisens mir habe aneignen zu wollen, 2) im Allgemeinen nur schon vor mir bekannte Thatsachen veröffentlicht zu haben, 3) über die Ursache der Passivität nur irrige, bereits vor längerer Zeit durch Versuche von ihm widerlegte

Ansichten ausgesprochen zu haben. Um mir solche Vorwürfe zu machen, mufs ich glauben, dafs Hr. Schönbein meine Notizen mit wenig Aufmerksamkeit gelesen habe, denn nirgendwo habe ich mir die Entdeckung der Fundamental-Erscheinungen der Passivität des Eisens zugeschrieben.

Als ich meine erste Notiz über diesen Gegenstand im *Bulletin de l'académie de Bruxelles*, 1840, *pt. I p.* 393, veröffentlichte, kannte ich von diesem Phänomen nur das, was sich in Hrn. E. F. Wartmann's Werk: *Essai historique sur les phénomènes de l'électro-chimie* (*Genève* 1838) findet. Ich hatte weder die *Annalen der Physik und Chemie* (1836 und 1837), noch das *Philosoph. Magaz.*, noch die *Bibliothèque universelle* nachlesen können, worin Hr. Schönbein sagt, seine Original-Arbeiten niedergelegt zu haben. Dennoch habe ich in der besagten Notiz die Fundamental-Thatsachen der Passivität des Eisens als *bekannt* und nicht als *mir angehörend* aufgeführt, und unter den verschiedenen Versuchen, die ich beibringe, und deren Resultate ich angebe, wie ich sie beobachtet habe, gebe ich nur diejenigen als mir gehörig an, die ich nirgendwo angeführt gesehen habe. Unter diesen ist folgender: Wenn zwei Drähte, einer von Platin, der andere von Eisen, an einem ihrer Enden mit einander verknüpft, und mit ihren freien Enden in Salpetersäure von 1,3 getaucht werden, ein Fall, in welchem das Eisen, nach Hrn. Schönbein's Beobachtung, passiv wird, so hört diese Passivität auf oder vielmehr zeigt sich nicht, sobald die in der Säure befindlichen Enden der beiden Drähte sehr weit von einander sind. Dieſs bestätigt, sagte ich, die Meinung der Hrn. Faraday und Schönbein, welche die Passivität des Eisens in dem ersten Fall einem galvanischen Strom zuschreiben (*Bullet. de Bruxelles*, 1840, *p.* 401). Diese Aeufserung beweist einleuchtend, dafs ich, weit entfernt mir die Ideen Anderer beizulegen, die Versuche nur an-

geführt habe, um die von jenen beiden Gelehrten ausgesprochenen Ansichten zu unterstützen.

In derselben Notiz habe ich einen andern Punkt aufzuklären gesucht, nämlich den, dafs das passive Eisen schnell *entbereitet* (*dépreparé*) oder *activ* gemacht werden kann, wenn man es die Rolle der negativen Elektrode eines Stromes spielen läfst. Ich habe diese Erscheinung nirgends durch die Arbeiten des Hrn. Schönbein wohl festgestellt gesehen, und obwohl dieser Gelehrte uns in den *Annalen*, Bd. XXXVII S. 397, verschiedene Umstände anzeigt, unter welchen das passive Eisen activ wird, so giebt er doch keineswegs die allgemeine Theorie, und beweist nicht, dafs es die Wirkung eines Stromes sey, dessen negative Elektrode das Eisen ist.

Endlich habe ich auch das Verhalten des *passiven* Eisens gegen eine Kupfersalzlösung studirt, und erkannt, dafs, wenn auch das durch starke Salpetersäure passiv gemachte Eisen das Kupfer *vollständig* nicht fällt, wie Hr. Schönbein angegeben hat (Annal. Bd. XXXXI S. 42), es sich doch immer mit einer dünnen Haut von diesem Metall bekleidet, was Hrn. Schönbein entgangen zu seyn scheint. Diese Bemerkungen sind, glaube ich, hinreichend, um zu beweisen, dafs meine Notiz über die Passivität des Eisens keineswegs, wie der gelehrte Basler Physiker meint, eine blofse Wiederholung älterer, von ihm veröffentlichter Thatsachen ist.

In meiner zweiten Notiz (*Bull. de l'acad. de Brux.* 1841, *pt. II p.* 305) [1]) habe ich gezeigt, dafs mehre Flüssigkeiten, selbst solche, die das Eisen nicht oxydiren, wie wasserfreier Alkohol, dieses Metall *passiv* machen, und somit auch dessen elektromotorische Kraft abändern können. Ich habe davon eine Anwendung auf die Theorie der Volta'schen Säule gemacht, und gezeigt, dafs man dadurch mehre Thatsachen erklären könne, die der Ansicht von der Elektricitäts-Erregung durch den Contact

1) Annalen, Bd. LV S. 437 und 612.

der Metalle entgegen zu seyn scheinen. In Allem diesen aber habe ich mich sicher nicht mit den Ideen des Hrn. Schönbein befafst, da derselbe behauptet, ein Metall könne niemals seinen elektrischen Zustand ändern, dieser sey unveränderlich (*Bibl. univ. nouv. Ser. T. XVIII p.* 366).

In einer anderen Notiz habe ich zu zeigen gesucht, dafs ein schwacher Strom durch einen flüssigen Elektrolyten gehen könne, ohne ihn zu zersetzen. Hr. Schönbein hält diese Ansicht für paradox; allein wie begreift er nach seiner Betrachtungsweise, dafs ein schwacher Strom durch eine Reihe kleiner, mit Salzlösung gefüllter und unter sich durch Bündel von Platindrähten verbundener Heber gehen kann, ohne in den intermediären Hebern eine chemische Wirkung hervorzubringen, während in den beiden äufsern Hebern eine Zersetzung der Flüssigkeit stattfindet (*Bullet. de l'acad. de Brux.* 1842, *pt. II p.* 22 und 23) [1]).

Hr. Schönbein behauptet auch, meiner Meinung zuwider, dafs die Rothglühhitze für sich das Eisen nicht passiv zu machen vermöge, dafs sie nur oxydirend wirke, und dafs es nur diese dünne Oxydschicht sey, die, nach Art des Bleihyperoxyds oder des mit Eisen galvanisch combinirten Platins wirkend, das Eisen positiv mache. Allein wenn dem so wäre, wie kommt es denn, dafs wenn man das bläuliche Häutchen, welches sich auf der Oberfläche eines in einer Weingeistflamme rothgeglühten Eisendrahtes gebildet hat, durch Reiben fortnimmt und dadurch diesem Drahte seinen ursprünglichen Zustand wieder giebt, dennoch die erlangte Passivität nicht zerstört wird? Hr. Schönbein versichert uns zwar, dafs wenn man einen durch Wärme passiv gemachten Eisendraht in eine Glasröhre bringe und darüber, bei Rothglühhitze, einen Strom Wasserstoffgas leite, derselbe hernach nicht mehr passiv gegen Salpetersäure sey. Dieser Versuch,

1) Annalen, Bd. LVIII S. 234.

von dem ich nirgends die Details angegeben finde, war zu wichtig, um nicht wiederholt zu werden. Demgemäfs brachten wir, Hr. Ryke, Professor der Physik zu Mastricht, und ich, in eine sehr unschmelzbare Glasröhre von einem Centimeter Durchmesser einen an einem Ende durch Wärme *zubereiteten* Eisendraht, und liefsen durch diese in einen Reverberirofen gelegte Röhre einen Strom von Wasserstoffgas gehen, der mittelst Hindurchleitung durch eine starke Aetzkalilösung gereinigt und darauf durch wasserfreies Chlorcalcium getrocknet worden war. Die Röhre wurde langsam auf Kirschrothgluth gebracht und eine halbe Stunde in dieser Temperatur erhalten, während wir beständig einen lebhaften Strom trocknen Wasserstoffgases hindurchleiteten. Hierauf liefsen wir sie erkalten, unter Einfluſs dieses Stroms, um die Oxydation des Eisens zu verhüten, und dennoch erwies sich dieses, nach dem Erkalten, *passiv*, nicht nur an dem zuvor rothgeglühten Ende, sondern in der ganzen Länge, die in der Röhre dunkelroth geglüht hatte; ja noch mehr, der Draht blieb passiv gegen Salpetersäure von 1,33, nachdem wir ihn schwach abgefeilt hatten, um ihn blank zu machen.

Wir wiederholten denselben Versuch mit einem gewöhnlichen Eisendraht, der an keinem Ende geglüht worden war, und dieser, in dem trocknen Wasserstoffstrom bis zur Rothgluth erhitzte Draht erwies sich ebenfalls passiv. Das Eisen wird also durch die Wärme *zubereitet*, in einer Atmosphäre, in der es sich nicht oxydiren kann, zuwider dem von Hrn. Schönbein angezeigten Resultat. Ich muſs noch hinzufügen, daſs der Eisendraht unter dem Einfluſs des Wasserstoffs und der Wärme dieselbe bläuliche Farbe angenommen hatte, die er in der Weingeistflamme bekommt, Beweis, daſs diese Farbe nicht das Resultat einer Oxydation ist.

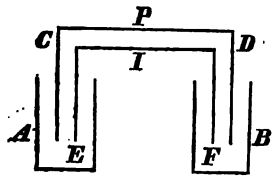
Hr. Schönbein will ferner nicht zugeben, daſs die galvanischen Ströme für sich den elektrischen Zustand

oder die elektromotorische Kraft der Metalle abändern können. Allein bei dieser Ansicht ist er genöthigt, diese Abänderungen in gewissen Fällen einem *flüssigen Wasserstoffsuboxyd* zuzuschreiben (Annalen, Bd. LVII S. 143), dessen Daseyn mehr als problematisch ist, und bisher von keinem andern Chemiker eingeräumt ward. Ueberdiefs hat Hr. Bird gefunden (*Bibl. univers.* 1838, *XVIII p.* 190), dafs Platinplatten, die als Elektroden einer Säule von sechs Zellen gedient hatten, ungleiche elektrische Zustände erlangten, die sie behielten, nachdem sie mit reinem Wasser, alkalischem Wasser und selbst mit Salpetersäure gewaschen worden waren; diefs erlaubt kaum diese Zustände oder elektrischen Polaritäten von fremdartigen, den Platten anhaftenden Substanzen herzuleiten.

Hr. Schönbein wirft uns ferner ein, dafs ein als positive Elektrode einer Säule dienender Eisendraht nicht passiv durch den Strom werde, sobald er in Quecksilber tauche; allein in diesem Fall ist es offenbar das Quecksilber und nicht das Eisen, welches die positive Elektrode der Säule ausmacht. Seitdem hat Hr. Schönbein selber eine Thatsache beobachtet, die den Einfluss dieser Ströme auf den elektrischen Zustand des Eisens direct erweist. Er hat erkannt (Annal. Bd. LIX S. 426), dafs das voltaisch mit Bleihyperoxyd combinirte Eisen weniger oxydirbar in verdünnter Schwefelsäure ist, als das mit Platin verknüpfte Eisen, obgleich das Bleihyperoxyd, sagt er, elektro-negativer ist als das letztere Metall. Diese Erscheinung, welche er für schwer erklärbar hält, begreift sich leicht, wenn man erwägt, dafs die Eisen-Bleihyperoxyd-Kette einen stärkeren Strom giebt, als die Eisen-Platin-Kette, sie also das Eisen passiver oder minder oxydirbar machen mufs.

Ueberhaupt, obgleich Hr. Schönbein meine Ansichten über die Ursachen der Passivität oder Polarität der Metalle als unzulässig betrachtet, so ist es mir doch nicht schwer zu zeigen, dafs sie alle von ihm selbst ent-

deckten sonderbaren Thatsachen der Passivität des Eisens vollkommen erklären. Hier noch ein merkwürdiges Beispiel, genommen aus einem Artikel des Hrn. Schönbein in der *Bibl. univers. nouv. Ser. T. IX p.* 416.



A und *B* sind zwei Gefäfse voll Salpetersäure von 1,3 Dichte; in diese taucht ein Platindraht *CPD* und ein Eisendraht *EIF*, der bei *E* durch Hitze passiv gemacht ist. In diesem Fall ist das Ende *F* nicht geschützt, sondern wird von der Säure angegriffen. Ersetzt man dagegen den Platindraht durch einen Kupferdraht, so wird das Ende *F* geschützt oder passiv gemacht.

Hr. Schönbein erklärt diese Erscheinung, indem er sagt, dafs der Strom, der hier auftreten kann und das Eisen bei *F* passiv machen müfste, zu geschwächt wird durch den Widerstand, den er beim Eintritt und Austritt am Platin findet, um das Eisen unangreifbar zu machen, während er bei dem Kupferdraht, wo dieser Widerstand geringer ist, hinreichende Stärke behält, um die Passivität des Eisens zu bewerkstelligen.

Für mich erklärt sich diese Erscheinung auf eine weit einfachere Weise und ohne Hülfe einer besonderen Hypothese. Das Kupfer ist *positiv* gegen passives Eisen und *negativ* gegen gewöhnliches Eisen. Es ist also klar, dafs man, wenn *CPD* ein Kupferdraht ist, in *A* eine Kette hat, die einen Strom von *C* gegen *E* zu erregen trachtet, und in *B* eine Kette, die einen Strom von *F* nach *D* zu erzeugen sucht. Diese beiden Ketten wirken in gleichem Sinn, vereinigen also ihre Kräfte, um einen Strom von solcher Stärke hervorzubringen, dafs er die positive Elektrode *F* passiv machen kann. Wenn *CPD* ein Platindraht ist, so sucht derselbe, da er sowohl gegen das passive als gegen das gewöhnliche Eisen elektronegativ ist (S. meine Notiz über die Passivität des Ei-

sens), zwei Ströme von entgegengesetzter Richtung in dem Systeme zu erregen, und der aus dem Unterschied beider hervorgehende wahrnehmbare Strom ist zu schwach, um das Eisen bei *F* passiv zu machen.

Eine andere Thatsache, welche Hr. Schönbein als schwer vereinbar mit den Aenderungen des elektrischen Zustandes der Metalle ansieht, ist die, dafs das *passive* Ende eines Eisendrahts *activ* wird in Salpetersäure von 1,3, sobald man in diese letztere das andere, in seinem natürlichen Zustand gelassene Ende zuerst eintaucht (*Bibl. univ. T. XVIII p.* 368). Diefs rührt, wie mir scheint, davon her, dafs das active Ende des Drahtes, das zuvor allein in die Säure getaucht worden, sich oxydirt und angegriffen wird, dadurch also positiver werden, und hierauf mit dem später eingetauchten passiven Ende eine Volta'sche Kette von hinreichender Stärke, um dieses Ende zu *entbereiten* (*depréparer*), bilden kann, auf dieselbe Weise, wie es ein Zinkdraht, verknüpft mit einem passiven Eisendraht thut. Alles in der That zeigt uns, dafs ein Strom stärker seyn mufs, um einen passiven Eisendraht, der als negative Elektrode dient, zu *entbereiten*, als einen gewöhnlichen, die positive Elektrode bildenden Eisendraht zu *zubereiten*.

Durch das Vorhergehende glaube ich gezeigt zu haben, dafs meine Ansicht über die Passivität des Eisens nicht so unzulässig ist, wie Hr. Schönbein meint. Ueberdiefs ist sie nicht ganz neu, weil sie, glaube ich, mit der der HH. Berzelius, Fechner und Andern übereinkommt, und nach mir kann sie selbst auf diejenigen Erscheinungen der Polarität der Metalle bezogen werden, welche vor mehren Jahren von Marianini erwiesen sind. Ich schliefse mit der Erklärung, dafs ich niemals zur Absicht gehabt habe, mir die geringste Entdeckung des Hrn. Schönbein über die Erscheinungen der Passivität des Eisens zueignen zu wollen, dafs ich nur gesucht habe, das Dunkle in diesen Erscheinungen auf-

aufzuhellen, und die Wichtigkeit derselben für die Theorie der Volta'schen Säule hervorzuheben, indem ich zeigte, dafs die Passivität des Eisens auf mehrfache Weise und in verschiedenem Grade erhalten werden kann, dafs die stärkste und unwandelbarste die durch Rothglühhitze erzeugte ist, so wie die wenigst dauerhafte die, welche aus der von einem schwachen galvanischen Strom bewirkten Polarität entspringt. Ich mufs überdiefs erklären, dafs, wenn ich in meinen Aufsätzen den gelehrten Professor zu Basel nicht so oft, wie ich es wünschte, citirt habe, diefs alleinig deshalb geschah, weil ich bis in neueste Zeit der Gelegenheit beraubt war, seine Original-Arbeiten nachzulesen. —

Löwen, 10. Oct. 1843.

IX. *Ueber eine neue Einrichtung der Mutter bei Mikrometerschrauben; von F. A. Nobert.*

Universitäts-Mechanicus in Greifswald.

Bei Mikrometerschrauben hat man bekanntlich, wenn sie als sehr genaues Messungshülfsmittel dienen sollen, sehr häufig mit dem Umstande zu kämpfen, dafs der, von der Mutter parallel zur Längenaxe der Schraube durchlaufene Raum, nicht proportional ist dem Bogen, welchen die eingetheilte Trommel der Schraube beschrieben hat. Obgleich bei einzelnen Schrauben die Höhe oder Weite der Gänge sich nach und nach ein wenig zu verändern scheint, so ist doch gewifs dieser Fehler selten gegen denjenigen zu nennen, der innerhalb jedes Umganges aus einem ungleichen Neigungswinkel des Ganges gegen die Axe der Schraubenspindel entspringt, und bei *gleichem* Bogendurchlauf der eingetheilten Trommel, z. B. von 90°, auf verschiedenen Punkten der Periphe-

rie, einen *ungleichen*, von der Mutter durchlaufenen Raum, herbeiführt. Bei einer kürzlich von mir ausgeführten Längentheilmaschine, bei der ich mindestens eine Genauigkeit von 0‴,001 in den Abtheilungen zu erzielen wünschte, trat auch dieser Umstand hindernd entgegen, indem ich bei der Theilung der Intervalle, deren Länge geringer als drei Zoll ist, die Schraube als Hülfsmittel hierfür anwandte, mich aber zugleich überzeugte, dafs die Verfertigung guter Schrauben zwar durch die Kluppe in der Art möglich wird, dafs der Druck bei der Schneidung der Schraube auf alle Theile der Gänge völlig gleich vertheilt wird, dafs aber dessen ungeachtet die Anwendung der folgenden, die Fehler (des ungleichen Neigungswinkels) compensirenden Mutter von wahrem Nutzen für eine erhöhte Genauigkeit ist, wie die Resultate der Beobachtungen lehren werden.

Die Anwendung dieser Mutter beruht auf dem Gesetze, dafs der *mittlere* Neigungswinkel einer fehlerhaften Schraube immer gleich ist dem arithmetischen Mittel der Neigungswinkel zweier Punkte derselben Schraube, die um 180° gegenseitig entfernt sind.

Fig. 1 Taf. II giebt eine Ansicht dieser compensirenden Mutter, das Auge in der Verlängerung der Schraubenaxe gedacht, während Fig. 2 eine Seitenansicht derselben, verbunden mit den übrigen Theilen der Schraube, darstellt. Die eigentliche Mutter besteht aus den beiden völlig getrennten Hälften *b* und *b*, Fig. 1, die die Mikrometerschraube im *diametralen* Sinne umschliefsen, und in dieser Lage durch die an der einen Hälfte befestigten Stahlplättchen *c* und *c* erhalten werden. Diese Stahlplatten lassen also nur eine *relative* Bewegung der Mutterhälften *parallel zur Länge der Schraube* zu, und jede der Hälften wird für sich von der Schraube *a* bewegt. Durch den stählernen quadratisch geformten Ring *dd* gehen von oben und unten die Schrauben *ββ* hindurch, und klemmen mit ihren, zu sehr kleinen Halbku-

geln gewölbten Enden in kegelförmigen Vertiefungen die Muttern *bb* gegen die Schraube *a*, so dafs die letztere sich mit den Muttern *b* und *b* um die Spitzen von *ββ* innerhalb des Ringes *dd* etwas drehen kann. Endlich ist der stählerne quadratische Rahmen *dd* noch von einem zweiten ähnlich gebildeten *ee* in der Art umgeben, dafs er sich in letzterem um die Spitzen der Schrauben *αα*, die von *ββ* um 90° entfernt sind, drehen kann. Dafs der Rahmen *ee* mit dem eigentlichen (das Reifserwerk für die zu ziehenden Linien tragenden) Schlitten, der von der Mikrometerschraube geführt wird, fest verbunden ist, die Schrauben *αα* im Rahmen *ee*, diejenigen *ββ* im Rahmen *dd* ihre Muttern finden, die letzteren aber, ohne Berührung durch den Rahmen *ee* hindurchgehen, ist aus der Zeichnung hinlänglich zu erkennen.

Angenommen, es habe nun die Mikrometerschraube *a* den gerügten Fehler des ungleichen Neigungswinkels, so wird dadurch beim Drehen der Mikrometerschraube *a* ein ungleiches Fortrücken der Mutterhälften *b* und *b* in der Längenrichtung der Schraube erzeugt, der Rahmen *dd* wird sich also gegen seine ursprüngliche Lage vermöge seiner Verbindung mit den Muttern *bb* neigen, also um die Spitzen von *αα* drehen, und diese Drehung bis zur Beendigung eines Umgangs fortsetzen, wo eine der ersten Lage parallele hergestellt seyn wird. Bei diesem Vorgange werden die Spitzen der *αα*, also auch der äufsere Rahmen und Schlitten um die halbe Summe der Totalbewegung der beiden Mutterhälften fortgeschoben, und da die Summe zweier diametraler Neigungswinkel des Ganges der vollkommenen, wie der fehlerhaften Schraube eine beständige Gröfse ist, so mufs die Längenverschiebung des Schlittens eine dem durchlaufenen Bogen der Schraubentrommel proportionale Gröfse seyn. Ob der Mechanismus seinem Zwecke entspricht oder nicht, ist leicht mit Hülfe eines stark vergröfsernden zusammengesetzten Mikroskops, das am Schlitten befestigt ist, zu

erkennen, wenn das letztere auf einen, mit dem Rahmen *dd* verbundenen Theil gerichtet wird. Hat nämlich die Schraube den besprochenen Fehler, so wird der Rahmen *dd*, relativ zum Schlitten, beim Drehen der Schraube in beständiger Bewegung seyn, und diese durch das Mikroskop erkannt werden. Aus der Zeichnung ersieht man ferner am andern Ende der Schraubenspindel die Halbkugel *mm*, die statt des sonst gewöhnlichen recht- oder schiefwinklichen Ansatzes zur Uebertragung der Längenbewegung der Schraube dient, und mit Hülfe der schwachen Kreisfeder *ll* beständig in die entsprechende Aushöhlung des Klobens *kk* gedrückt wird. Die aus hartem Stahl verfertigte Halbkugel ist mit ihrer Aushöhlung auf's genaueste wie zwei optische Schleifschalen zusammengeschliffen.

Die Prüfung einer Mikrometerschaube geschieht bekanntlich am zweckmäfsigsten, wenn man den Zwischenraum zweier Linien, die nahe um 0,5, oder 1,5, oder 2,5 u. s. w. Ganghöhe der Schraube von einander entfernt sind, wiederholt, an verschiedenen Punkten des Umfanges der Schraube, durch die letztere mifst. Ich zog zu diesem Behufe, mit Hülfe des Linienziehers des Instruments, auf einem Silberplättchen zwei sehr schwache, mit dem blofsen Auge fast nicht erkennbare Linien, in dem Abstande von 0,5 Schraubengangsweite, und stellte, aufser dem Index, ein zusammengesetztes achromatisches Mikroskop darüber. Durch Veränderung in der Lage des Klobens *kk*, die, wie die Beobachtungen lehren werden, immer nahe 0,2 Schraubengangsweite betrug, brachte ich bei jeder nächsten Beobachtungsreihe diejenigen Theile der Gänge zur Wirkung, welche von den vorher benutzten Theilen um nahe 72° entfernt waren, und stellte zugleich, um jede mögliche Excentricität der eingetheilten Trommel zu eliminiren, die letztere nach fünf vollzogenen Messungen um 180° um, und machte darauf die letzten fünf Beobachtungen in dieser Lage des Klobens.

Die nachfolgenden, für 0,0, 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 des Standes der Schraubentrommel, gegen ihren Index geordneten Beobachtungen und Rechnungsresultate enthalten daher in der ersten verticalen Spalte die abgelesenen Zahlen der Trommel bei der Einstellung auf den ersten Strich des Silberplättchens, während die zweite Columne den Ablesungen beim zweiten Strich, die dritte aber den aus den vorhergehenden Beobachtungen entspringenden Differenzen, als den eigentlichen Werthen, welche die Schraube für den Abstand der beiden Linien giebt, angehört. Die aus diesen Zahlen abgeleiteten arithmetischen Mittel sind also auch als die Angaben zu betrachten, welche die Schraube an fünf symmetrisch vertheilten Punkten ihres Umfanges für die Entfernung der zwei Linien giebt.

0,0			0,2			0,4		
		Δ			Δ			Δ
0,007	0,511	0,504	0,207	0,708	0,501	0,412	0,914	0,502
008	506	498	207	708	501	414	914	500
006	508	502	208	710	502	416	915	499
010	511	501	205	707	502	416	914	498
008	507	499	208	707	499	414	914	500
0,509	0,009	0,500	0701	0,208	0,507	0,912	0,412	0,500
504	008	504	709	209	500	915	415	500
507	004	497	704	207	503	915	418	503
508	009	501	708	211	503	916	418	502
508	006	498	710	211	501	916	413	497
		0,5004			0,5019			0,5001

0,6			0,8		
		Δ			Δ
0,617	0,114	0,497	0,820	0,323	0,503
618	116	498	826	322	496
613	117	504	822	322	500
617	117	500	826	322	496
612	115	503	824	326	502
0,113	0,616	0,503	0,323	0,822	0,499
112	613	501	326	825	499
117	614	497	326	821	495
114	616	502	322	824	502
115	618	503	323	822	499
		0,5008			0,4991

mir damals der Vermuthung, dafs zwei solche consecutive Spectra durch Diffraction erzeugt werden, ein Ende zu machen. Allein bei abermaliger Untersuchung des Exemplars finde ich, dafs, wiewohl meine Beobachtung richtig war, ich irrte, wenn ich das *zweite* Spectrum als verknüpft mit dem *ersten* von 28° betrachtete. Wirklich war es ein *erstes* Spectrum entfernt vom farblosen Bilde um 31°, und erzeugt durch einen Theil des Agatstreifens, welcher eine andere Structur hatte als der Theil, welcher das Spectrum von 28° gab [1]).

Nach Entfernung dieser Schwierigkeit brachte ich eine Menge Agate unter das Mikroskop, und fand einige, die sehr schwache Diffractionsspectra ungemein dicht neben dem farblosen Bilde gaben, und in diesen Fällen konnte ich deutlich die Ränder der dünnen Adern sehen, aus welchen jener Theil des Agats zusammengesetzt war; die Anzahl der Adern auf einen Zoll entsprach dem Abstande der Diffractionsspectra. Dieſs Resultat ermuthigte mich, das in Fig. 2 Taf. V des genannten Aufsatzes abgebildete schöne Exemplar zu untersuchen, da bei diesem der Theil, welcher Spectra sehen liefs, sich von dem, welcher keine zeigte, nur dadurch unterschied, dafs er ein gröber geriffeltes Gefüge besafs. Zu dem Ende gebrauchte ich ein sehr schönes, von den HH. A. Rofs und Comp. verfertigtes achromatisches Mikroskop, und nach gehöriger Ajustirung des Beleuchtungs-Apparats gelang es mir zu entdecken, dafs der ganze Theil des Agats, welcher prismatische Spectra gab, aus so ungemein kleinen Adern bestand, dafs *siebzehntausend* derselben einen Zoll machten. Bezeichnet man, Fraunhofer's Buchstaben gebrauchend, die Dicke einer Ader mit δ, den Zwischenraum zweier Adern mit γ, und setzt $\delta+\gamma=\varepsilon$,

1) In Fig. 1 Taf. V der *Philosoph. Transact.* f. 1814 ist AB der Streifen, der diese beiden Spectra erzeugte; das von 28° wurde durch den Theil $mopn$ erzeugt, das andere von 31° durch den Theil $owxp$.

so ist $\varepsilon = \frac{1}{8610}$ Zoll, und da δ nahe gleich γ, so haben wir $\delta = \frac{1}{17220}$ Zoll. Bei andern Exemplaren fand ich:

$\varepsilon = \frac{1}{8610}$; $\frac{1}{11070}$; $\frac{1}{22960}$; $\frac{1}{25420}$; $\frac{1}{27830}$

$\delta = \frac{1}{17220}$; $\frac{1}{22140}$; $\frac{1}{43920}$; $\frac{1}{50840}$; $\frac{1}{53760}$.

Da ich bis jetzt nur im Stande war, im ersten dieser Exemplare das geäderte Gefüge zu entdecken, so können wir diese irisirenden Agate, geschnitten in dünne Platten so, dafs die Adern senkrecht sind auf den beiden parallelen Flächen, als die schwierigsten Prüfstücke für mikroskopische Beobachtungen ansehen.

Bei Diffractionsversuchen kann diese Eigenschaft des Agats sehr nützlich werden. Bei einem der von mir untersuchten Exemplare, dessen Flächen 2° bis 3° gegen einander neigen, kann ich in dem Spectrum vom Licht einer Kerze mit gesalzenem Dochte die Linie *D* sehen, und ich zweifle nicht, dafs man Agat-Exemplare finden und zu so dünnen Platten senkrecht gegen ihre Adern schleifen können werde, um die Diffractionsspectra vollkommner und ausgebreiteter von ihnen als je von irgend einem bisher verfertigten künstlichen System paralleler Furchen zu erhalten.

Diese Bestimmung der Structur des Agats wird nicht ermangeln den Mineralogen von Interesse zu seyn. Der Unterschied in der Farbe der Adern und deren Zwischenräume, so wie die Ungleichheit in deren Dicke ist sehr merkwürdig. In der Structur der Perlmutter bezeichnet die Aufeinanderfolge der Lagen oder Adern die Perioden der Ruhe, während welcher das Thier nicht wuchs; und in der Structur des *Nacrits* oder der künstlichen Perlmutter, gebildet auf den Waschrädern der Baumwollenfabriken zu Catrine [1]), bezeichnet der Uebergang von einer Schicht zur andern die tägliche Ruhe der Räder und der Operationen, welche sie ausführen; allein es ist nicht leicht zu verstehen, wie eine wäfsrige Lösung von Kieselerde, enthalten in der Höh-

1) Annalen, Bd. XXXVIII S. 211. *P.*

mir damals der Vermuthung, dafs zwei solche consecutive Spectra durch Diffraction erzeugt werden, ein Ende zu machen. Allein bei abermaliger Untersuchung des Exemplars finde ich, dafs, wiewohl meine Beobachtung richtig war, ich irrte, wenn ich das *zweite* Spectrum als verknüpft mit dem *ersten* von 28° betrachtete. Wirklich war es ein *erstes* Spectrum entfernt vom farblosen Bilde um 31°, und erzeugt durch einen Theil des Agatstreifens, welcher eine andere Structur hatte als der Theil, welcher das Spectrum von 28° gab [1]).

Nach Entfernung dieser Schwierigkeit brachte ich eine Menge Agate unter das Mikroskop, und fand einige, die sehr schwache Diffractionsspectra ungemein dicht neben dem farblosen Bilde gaben, und in diesen Fällen konnte ich deutlich die Ränder der dünnen Adern sehen, aus welchen jener Theil des Agats zusammengesetzt war; die Anzahl der Adern auf einen Zoll entsprach dem Abstande der Diffractionsspectra. Dieſs Resultat ermuthigte mich, das in Fig. 2 Taf. V des genannten Aufsatzes abgebildete schöne Exemplar zu untersuchen, da bei diesem der Theil, welcher Spectra sehen liefs, sich von dem, welcher keine zeigte, nur dadurch unterschied, dafs er ein gröber geriffeltes Gefüge besafs. Zu dem Ende gebrauchte ich ein sehr schönes, von den HH. A. Rofs und Comp. verfertigtes achromatisches Mikroskop, und nach gehöriger Ajustirung des Beleuchtungs-Apparats gelang es mir zu entdecken, dafs der ganze Theil des Agats, welcher prismatische Spectra gab, aus so ungemein kleinen Adern bestand, dafs *siebzehntausend* derselben einen Zoll machten. Bezeichnet man, Fraunhofer's Buchstaben gebrauchend, die Dicke einer Ader mit δ, den Zwischenraum zweier Adern mit γ, und setzt $\delta+\gamma=\varepsilon$,

1) In Fig. 1 Taf. V der *Philosoph. Transact.* f. 1814 ist AB der Streifen, der diese beiden Spectra erzeugte; das von 28° wurde durch den Theil *mopn* erzeugt, das andere von 31° durch den Theil *owxp*.

so ist $\varepsilon = \frac{1}{8610}$ Zoll, und da δ nahe gleich ist γ, so haben wir $\delta = \frac{1}{17220}$ Zoll. Bei andern Exemplaren fand ich:

$\varepsilon = \frac{1}{8610}$; $\frac{1}{11070}$; $\frac{1}{22960}$; $\frac{1}{25420}$; $\frac{1}{27830}$

$\delta = \frac{1}{17220}$; $\frac{1}{22140}$; $\frac{1}{43920}$; $\frac{1}{50840}$; $\frac{1}{55760}$.

Da ich bis jetzt nur im Stande war, im ersten dieser Exemplare das geäderte Gefüge zu entdecken, so können wir diese irisirenden Agate, geschnitten in dünne Platten so, dafs die Adern senkrecht sind auf den beiden parallelen Flächen, als die schwierigsten Prüfstücke für mikroskopische Beobachtungen ansehen.

Bei Diffractionsversuchen kann diese Eigenschaft des Agats sehr nützlich werden. Bei einem der von mir untersuchten Exemplare, dessen Flächen 2° bis 3° gegen einander neigen, kann ich in dem Spectrum vom Licht einer Kerze mit gesalzenem Dochte die Linie *D* sehen, und ich zweifle nicht, dafs man Agat-Exemplare finden und zu so dünnen Platten senkrecht gegen ihre Adern schleifen können werde, um die Diffractionsspectra vollkommner und ausgebreiteter von ihnen als je von irgend einem bisher verfertigten künstlichen System paralleler Furchen zu erhalten.

Diese Bestimmung der Structur des Agats wird nicht ermangeln den Mineralogen von Interesse zu seyn. Der Unterschied in der Farbe der Adern und deren Zwischenräume, so wie die Ungleichheit in deren Dicke ist sehr merkwürdig. In der Structur der Perlmutter bezeichnet die Aufeinanderfolge der Lagen oder Adern die Perioden der Ruhe, während welcher das Thier nicht wuchs; und in der Structur des *Nacrits* oder der künstlichen Perlmutter, gebildet auf den Waschrädern der Baumwollenfabriken zu Catrine [1]), bezeichnet der Uebergang von einer Schicht zur andern die tägliche Ruhe der Räder und der Operationen, welche sie ausführen; allein es ist nicht leicht zu verstehen, wie eine wäfsrige Lösung von Kieselerde, enthalten in der Höh-

1) Annalen, Bd. XXXVIII S. 211. *P.*

lung eines festen Fels, seinen Inhalt mit derjenigen Gleichförmigkeit und Regelmäfsigkeit absetzen könne, welche in Structuren, die von den Perioden des thierischen Lebens oder der menschlichen Arbeit abhängen, gefunden wird.

XI. *Ueber die Combination verlängerter directer Lichteindrücke auf die Netzhaut mit deren complementaren Eindrücken;*

von Sir David Brewster.

(Aus dem *Phil. Mag. Ser. III Vol. XXII p.* 434.)

Es ist bekannt, dafs, wenn man einige Zeit anhaltend auf einen Gegenstand gesehen und darauf die Augen geschlossen hat, der Gegenstand sichtbar bleibt, und zwar mit seiner natürlichen Farbe, oder dafs der Eindruck auf die Netzhaut ein *Drittel* einer Secunde *verlängert* wird; es ist auch bekannt, dafs der Gegenstand, wenn er farbig und etwas hell ist, *nach Ablauf einer Drittel-Secunde*, in *complementaren* Farben erscheint. Das letztere Phänomen ist leicht wahrzunehmen; allein es sind mir viele Personen vorgekommen, welche das erstere niemals deutlich sahen, es sey denn mit dem *Thaumatrop* und ähnlichen Instrumenten.

Bei Anstellung einiger dieser Versuche frühmorgens, ehe das Auge durch die Einwirkung des Lichts in seiner Empfindlichkeit geschwächt worden war, beobachtete ich eine sonderbare Verknüpfung beider Erscheinungen, welche, so viel ich weifs, noch nicht beobachtet worden ist.

Wenn man, nachdem man die Augen einige Minuten geschlossen hielt, sie öffnet und unverwandt auf das Muster eines Teppichs sieht, z. B. auf ein *rothes* Muster

auf *grünem* Grunde, und dann plötzlich die Augen wieder schliefst, so erblickt man das *rothe* Muster auf *röthlich-grünem* (*pinkish-green*) Grunde, wobei das *Roth* sehr dunkel ist, in's *Schwarze* fallend. Man sieht die Zeichnung schön, aber nur auf sehr kurze Zeit, und es folgt kein *complementarer* Eindruck, weil der Teppich nur schwach beleuchtet ist. Der nelkenrothe (*pink*) Grund ist offenbar eine Combination des ursprünglichen *Grün* mit seinem sehr schwachen complementaren *Roth*, während das *dunkle Roth* des Musters in seiner Röthe vertieft ward durch sein eigenes complementares Grün.

Wenn dieser Versuch gut angestellt wird, was nur geschehen kann, wenn das Auge sehr empfindlich für Lichteindrücke ist, so hat der Beobachter das Gefühl, wie wenn er *zwei Augenlieder* hätte, die nach einander nach einer Zwischenzeit von einer *Drittel-Secunde* geschlossen würden; das erste oder *wahre* Augenlied schliefst den ursprünglichen Gegenstand aus, das zweite oder eingebildete Augenlied dagegen das Gemälde, bestehend aus dem verlängerten directen Eindruck und dem mitdaseyenden complementaren Eindruck. Hält man die Augen recht unverwandt mit dem Durchschnitt ihrer Axen auf den Mittelpunkt oder irgend einen andern bestimmten Punkt des *rothen* Musters gerichtet, so kann man die Augenlieder viele Male hinter einander schliefsen und öffnen, ohne der Helligkeit und Deutlichkeit des combinirten Eindrucks zu schaden. Die Zeichnung wird immer deutlicher, und, wenn ein beträchtlicher Grad von Beleuchtung angewandt wird, kann man es dahin bringen, dafs der *einfache* complementare Eindruck sichtbar wird, nachdem die eine Componente, d. h. der verlängerte *directe Eindruck*, aus der Combination verschwunden ist.

XII. *Die Lichtstärke für photographische Zwecke schnell und möglichst richtig bestimmen zu können; von A. Lipowitz in Posen.*

Wie man bei technischen Arbeiten durch fortgesetzte Uebung allmälig zu einer Meisterschaft gelangt, welche in Erstaunen setzt, die weder aus Büchern erlernt, noch durch blofse Mittheilung gelehrt werden kann, so ist auch die *Beurtheilung der Lichtstärke* zur Erzeugung photographischer Bilder für jetzt noch allein der Uebung überlassen. Erst durch fortgesetzte Versuche kommt man dahin, annähernd die jedesmalige Lichtintensität mehr durch ein eigenes intellectuelles Gefühl, als durch irgend ein äufseres Merkmal bestimmen zu können.

Die Darstellung von Daguerreotypen, besonders solcher, welche in der Zeit weniger Secunden entstehen, bei denen, eine Secunde mehr oder weniger, das Bild besser oder sich schlechter macht, hat zur Genüge bewiesen, wie veränderlich das Licht in jedem Augenblicke sich zeigt. Nicht allein dafs die Temperatur, Schwere und der Feuchtigkeitszustand der Luft, so wie Winde, die chemische Wirkung des Lichts verändern; auch die Lichtintensität ist in jedem Augenblicke des Tages theils zu- theils abnehmend, und wird mit jedem Tage durch das Perihelium und Aphelium verändert. Wünschenswerth war's daher, jene Veränderungen, welche dem Daguerreotypisten wie neckende Kobolde stets in den Weg treten, genau zu kennen oder doch schnell beurtheilen zu können, um dadurch die benöthigte Zeit, während welcher die Platte in der Camera obscura dem Lichte ausgesetzt seyn soll, vorher zu bestimmen.

Dafs die bis jetzt gekannten Methoden der Photometrie bei der Daguerreotypie unzureichend waren, liegt

schon in der Erfindung dieser; sie ist ja selbst eine Art Photometrie, und zwar die schnellste, welche bis jetzt Anwendung fand; sie lehrt uns die Einwirkung des Lichts in kürzester Zeit kennen, kann sich aber den Veränderungen und Wechsel des Lichts selbst nicht entziehen.

Viele angestellte Versuche, die ich als chemisch-dynamische bezeichnen will, waren fruchtlos; endlich führte mich blofses Nachdenken auf einen sichern Weg zur Lösung der Frage. In dem herrlichsten der Sinnesorgane, dem Auge, findet Jeder den Apparat, den er ohne Kostenaufwand, ohne Verbrauch zur schnellen Bestimmung der Lichtstärke benutzen kann.

Beobachten wir in einem Spiegel die Regenbogenhaut (*iris*) in unserem Auge, welche demselben die Farbe verleiht, so finden wir genau in der Mitte derselben eine kreisrunde Oeffnung, die vollkommen schwarz erscheint, sie heifst der Augenstern oder Sehloch, gewöhnlich *Pupille* genannt. Von dieser Pupille wissen wir, dafs dieselbe ein Accommodationsvermögen besitzt, d. h. sich bei zunehmender Dunkelheit erweitern, und bei eintretender Helligkeit mehr und mehr zusammenziehen kann, sich beim Beobachten naher Gegenstände kleiner zeigt, als beim Sehen in grofse Ferne.

Durch die Pupille gelangt das Licht in's Innere des Auges, es fallen von jedem Gegenstande, der deutlich gesehen wird, centrale Strahlen ein, welche mittelst der durchsichtigen Krystall-Linse (*lens crystallina*) auf die äufserst zarte Ausbreitung des Sehnerven, der Netzhaut (*retina*), als ein verkehrtes Bild fallen. Ob dieses verkehrte Bild vermöge des Sehnerven zum Bewufstseyn der Seele komme, oder ob die Netzhaut, welche das Bild gleichsam als einen Stofs empfängt, und daher die Richtung, woher dieser kommt, empfinde, oder ob endlich die Netzhaut als eine feine nervöse Masse, wie in neuerer Zeit Moser so interessant zu beweisen sucht, das Bild gleichsam als eine für's Licht empfindlich gemachte

Auf meinen Spiegeln habe ich neben den Augenpunkten zugleich die Zahl der Secunden bemerkt, welche ich zur Darstellung eines Bildes bei dieser Pupillengröfse brauche. Eben so habe ich gefunden, dafs man für bestimmte Entfernungen der Camera obscura vom Objecte auch andere Spiegel haben mufs, und dafs bei gleicher Apertur der Objectivgläser die Zeiten zu den Entfernungen im umgekehrten Verhältnifs stehen, d. h. die Zeit zur Darstellung wird kürzer, wenn die Entfernung der Camera vom Objecte zunimmt [1]). Bei Arbeiten mit einem grofsen Voigtländer'schen Apparat habe ich drei Spiegel für 2, 4 und 12 Meter Entfernung vom Objecte; jedoch brauche ich meistens nur den einen für 2 Meter Entfernung, und kürze bei gröfserer Entfernung die Zeit um ein Geringes.

Dem Practiker wird sich diese einfache Vorrichtung als vollkommen probat bewähren, einige Uebung wird ihn zu grofser Sicherheit der Zeitbestimmung führen. Am Anfange ist die Auffindung des richtigen Augenpunktes etwas schwierig, später jedoch geläufig und schnell. So wird die Zeitbestimmung für die Augenpunkte den Anfänger in der Daguerreotypie einige Mühe machen, während der geübte Practiker sie leicht finden wird.

XIII. *Ueber goldhaltiges Glas; von D. C. Splittgerber.*

Die auffallende Eigenschaft des goldhaltigen Glases, nach einer sehr hohen Temperatur ganz farblos und durchsichtig aus dem Schmelztiegel hervorzugehen, und bei einer

1) Kommt wahrscheinlich von der Lichtentziehung, welche durch den Körper des Apparats bewirkt wird.

ner erneuten, verhältnifsmäfsig geringen Erhitzung rubinroth bis zur Undurchsichtigkeit anzulaufen, ist zum Theil wohl bekannt, wissenschaftlich aber wenig untersucht und besprochen worden, so dafs es sogar noch zweifelhaft erschien, ob diefs eine chemische oder physikalische Erscheinung sey.

Ich erlaube mir daher hier die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, und zugleich die Art und Weise, wie ich dasselbe schon vor längerer Zeit, doch ohne directen technischen Zweck, dargestellt habe, mitzutheilen.

Der Glassatz bestand aus:

3	Pfund 9	Loth	feinen weifsen Quarzsand
1	- 28	-	Salpeter.
-	- 26	-	reiner weifser Soda.
-	- 8	-	kohlensauren Kalk.
-	- $4\frac{1}{2}$	-	weifsen Arsenik.
-	- 9	-	Mennige.
-	- 8	-	Spiefsglanz-Glas.

In den Sand wurde die Auflösung in Königswasser von einem holländischen Ducaten (56 Gran oder 3,41 Grammen wiegend) gegossen, dann dieser mit dem schon vorher gut gemengten übrigen Satz sorgfältig gemischt, in den Schmelztiegel eingetragen, und einer mehr als dreifsigstündigen Weifsglühhitze ausgesetzt, indem diefs Glas nur beiläufig in der Seitenöffnung eines Spiegelglas-Schmelzofens bereitet wurde.

Diese Darstellungsart unterscheidet sich von den andern bekannt gewordenen besonders dadurch, dafs ich weder Goldpurpur noch Zinnoxyd dabei angewendet habe, welches man bisher für wesentlich nothwendig zum Rubinglas gehalten hat, was hierdurch aber widerlegt wird.

Das erhaltene leicht schmelzbare Glas war beim Herausschöpfen aus dem Tiegel, wobei runde massive Platten geformt wurden, vollkommen durchsichtig und farbenlos; beim Wiedererwärmen läuft es aber schön rubinroth an, und ist dazu nur ein im Dunkeln wahrzu-

nehmendes, eben anfangendes Glühen erforderlich (eine Temperatur, die beim Glase über dem Schmelzpunkt des Zinks liegt, aber 500° C. wohl nicht viel übersteigt), und findet dieſs bei Stücken von 6 bis 10 Grm. in einigen Minuten über der Spirituslampe in einem Platintiegel statt. Die Färbung geht hierbei von den Stellen aus, welche den Tiegel berühren, setzt sich rasch durch die ganze Masse hindurch fort, und wird diese zuerst ganz hellroth, dann immer satter rubinroth gefärbt, bei gröſserer Dicke beinahe ganz undurchsichtig und beim reflectirten Licht schwarz erscheinend; das Pulver davon ist dann rosenroth. Setzt man die Erhitzung längere Zeit fort und schmilzt das Glas, so wird es stellenweise leberfarben, welches immer die Folge zu starker Aufwärmung ist.

Das Anlaufen findet statt, das goldhaltige Glas mag in der Luft, in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas erhitzt werden, oder in einem verschlossenen Tiegel in Sand, in Kohlenstaub, in Zinnoxydul gepackt, oder in glühendem Fluſs befindlichem Salpeter, oder chlorsaurem Kali; doch in kleinen Stückchen vor dem Sauerstoffgebläse geschmolzen, wird es, nachdem es erst angelaufen, wieder farbenlos, indem es in's Kochen geräth, und ist dieſs die einzige Weise, wie es mir bisher gelungen ist, dieſs Glas wieder zu entfärben, ohne das Gold auszuscheiden; dann von Neuem erwärmt, färbt es sich wieder.

Obgleich es mir anfangs schien, als ob das Glas beim Rothwerden ein Geringes am Gewicht verlöre, so habe ich mich doch überzeugt, daſs dieſs bei den angewandten Stücken bis zu 15 Grm. keine wägbare Menge ist; aber es zieht wegen seines zu geringen Kalkgehaltes gern Feuchtigkeit aus der Luft an, und muſs daher unmittelbar vor dem Wägen etwas erwärmt werden. Dagegen fand ich, daſs dieſs Glas nach dem Anlaufen am specifischen Gewicht verloren hat, denn ein ungefärb-

tes Stück von 6,575 Grm. hatte bei 11° R. ein spec. Gew. von 2,606, nachher aber nur von 2,601 bei gleichem absoluten Gewicht, und ein ungefärbtes Stück von 15,29 Grm. hatte bei 10° R. ebenfalls ein spec. Gew. von 2,606, nach dem Anlaufen aber von 2,598, wobei ich bemerken mufs, dafs diefs Stück beim Abkühlen einige feine Sprünge bekommen hatte, welches beim ersteren nicht der Fall war.

Als ich 5,009 Grm. fein gepulvertes rubinrothes Glas mit 16 Grm. Soda schmolz, erhielt ich einen kleinen Regulus von reinem Golde, welcher 0,003 Grm. wog, diefs giebt auf hundert Theile 0,059 Gold, also weniger als die Hälfte des zum Satze genommenen; auch fanden sich bei der Bereitung dieses Glases hin und wieder auf dem Boden des Tiegels Körnchen von reducirtem Golde. Im übrigen erhielt ich bei einer vorläufigen Analyse dieses Glases, 64,17 Kieselerde, 2,01 Kalkerde, 23,41 Kali und Natron, 5,06 Blei, 2,40 Antimon, aber kein Arsen.

Nach allem Vorhergehenden scheint das rothe Anlaufen des goldhaltigen Glases beim Aufwärmen unzweifelhaft durch einen chemischen Procefs veranlafst zu werden, und das Gold als ein Silicat, und zwar in dem farbenlosen Glase als Oxyd, enthalten zu seyn, eben so wie es mit dem Blei der Fall ist; durch das Erhitzen aber geht es in das von Berzelius angedeutete rubinfarbene Oxyd über, durch Abgabe oder Umlegung eines Theils seines Sauerstoffs an einen andern Bestandtheil, hier vielleicht an die antimonige Säure, durch welche Veränderung der chemischen Zusammensetzung eine geringe Auflockerung oder Ausdehnung der Glasmasse veranlafst wird, wie die gefundene Verringerung des specifischen Gewichts es zeigt. Dafs eine beginnende Reduction des Goldes stattfindet, wird auch dadurch noch bestätigt, dafs das angelaufene Glas im Sauerstoffgebläse wieder farbenlos geblasen werden kann, dagegen bei fortgesetzter Erhitzung vor dem Löthrohr oder im Tiegel

das Gold weiter reducirt und zum Theil sogar regulinisch ausgeschieden wird, woher offenbar dann die Leberfarbe des Glases beim reflectirten und die blaue beim hindurchfallenden Licht herrührt, welche bei dickeren Stücken mit der im Innern der Masse noch vorhandenen Rubinfarbe sehr verschiedene Nüancen erzeugt. Bei reiner und hinreichend intensiver Färbung läfst das Rubinglas nur die rothen Strahlen des Spectrums hindurch, jenes leberfarbene hingegen, welches beim Hindurchsehen doch schön blau erscheint, die rothen, grünen, *wenig* blaue und violette.

Als ich Cassiusschen Goldpurpur zum Glassatz nahm, anstatt der Goldauflösung, erhielt ich auch ein farbenloses Glas, welches beim Erhitzen anlief, aber nicht schön rubinroth, sondern mit einer zu sehr in's Violette fallenden Farbe, und welches dabei leicht leberfarben wurde.

Räthselhaft bleibt es aber immer, dafs, bei der grofsen Neigung des Goldes, aus seinen Verbindungen in den metallischen Zustand überzugehen, diefs nicht schon vollkommen in der reducirenden Atmosphäre des Schmelzofens, während der Schmelze und Läuterung des Glases bei der hohen Weifsglühhitze geschieht, oder beim Erkalten desselben, wobei es doch alle Temperaturgrade durchläuft, und dafs diese Umlegung oder dieses theilweise Entweichen des Sauerstoffs des Goldes erst bei einer erneuten, verhältnifsmäfsig sehr geringen Erhitzung stattfindet.

Ueber die Darstellung des Rubinglases zu technischen Zwecken findet man mehrere interessante Angaben in den Verhandlungen des Gewerbfleifses in Preufsen vom Jahre 1836.

XIV. *Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure; von Dr. C. Voelckel,*

Professor der Chemie und Physik am Lycaeum in Solothurn.

Dritte Abhandlung [1]).

I. Verhalten der Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur.

In meinen beiden früheren Abhandlungen erwähnte ich schon kurz der Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur; ich führte dort an, dafs dieselbe bei einer Temperatur von 150° C. anfängt zersetzt zu werden, und dafs man bei dieser und noch steigender Temperatur folgende Zersetzungsproducte erhält: Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Ammoniak, so wie einen graugelben Körper, welcher in der Glühhitze unter Entwicklung von Cyan verschwindet. Es war nun zu vermuthen, dafs diese verschiedenen Körper nicht ein und derselben Zersetzung der Ueberschwefelblausäure ihre Entstehung verdanken, sondern dafs vielmehr dieselben von verschiedenen Zersetzungen der Ueberschwefelblausäure, die entweder gleichzeitig bei ein und derselben, oder bei nach und nach steigender Temperatur stattfinden, herrühren. Ich stellte, um diefs genau zu erforschen, eine Reihe von Untersuchungen an, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheile.

Die Zersetzungsproducte werden hier in einer Reihenfolge, wie sie bei den Untersuchungen erhalten wurden, in einzelnen Abschnitten abgehandelt.

1) Die zweite Abhandlung findet sich in diesen Annalen, Bd. LVIII S. 135.

A. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 100° bis 150° C.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure in einem Oelbade, so bemerkt man schon bei 140° C. [1]) eine geringe Zersetzung, es entweicht bei dieser Temperatur eine geringe Menge Schwefelblausäure, sonst kein anderes Product. Kocht man die auf diese Weise behandelte Ueberschwefelblausäure mit einer grofsen Menge Wasser, so löst sie sich mit gelber Farbe unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines weichen Körpers, der nichts anderes als Schwefel ist, auf. Beim Erkalten der wäfsrigen Lösung scheidet sie sich wieder krystallinisch ab. Beim Abdampfen der davon getrennten wäfsrigen Flüssigkeit setzt sich noch eine geringe Menge derselben ab. Es bleibt zuletzt eine Lösung, die sauer reagirt und eine kleine Menge Schwefelblausäure und Schwefelcyanammonium enthält, letzteres aus der Zersetzung der Schwefelblausäure beim Abdampfen entstanden.

Wir haben daher als erste Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur nur: Schwefel und Schwefelblausäure.

Die Ueberschwefelblausäure zeigt in dieser Hinsicht eine grofse Aehnlichkeit mit vielen unorganischen Sauerstoffverbindungen, welche sich in höherer Temperatur in Sauerstoff und eine niedere Sauerstoffverbindung zerlegen. Meines Wissens ist aber bei organischen Sauerstoffverbindungen noch keine solche Abscheidung von freiem Sauerstoff beobachtet worden. Es verdiente darauf Rücksicht genommen zu werden, indem sie wohl auch vorkommen könnte.

1) In meinen früheren Abhandlungen gab ich als Anfangspunkt der Zersetzung die Temperatur von 150° C. an; ich verfiel in diesen kleinen Irrthum, indem ich mich eines Oelbades, nach Gay-Lussac, bediente; in diesem ist der Körper, wie ich mich später überzeugte, in dem inneren Raume immer einer niederen Temperatur ausgesetzt, als das Thermometer in dem äufseren anzeigt.

Steigert man die Temperatur nur um einige Grade bis auf 145° C., so findet dieselbe Zersetzung wie bei 140° C. statt; man bemerkt jedoch zu gleicher Zeit eine geringe Bildung von Schwefelkohlenstoff, aber keinen Schwefelwasserstoff. Die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure ist aber auch bei dieser Temperatur, selbst wenn man sie Stunden lang derselben aussetzt, nur gering. Kocht man die auf solche Art behandelte Ueberschwefelblausäure mit einer grofsen Menge Wasser, so löst sie sich gröfstentheils darin auf, mit Zurücklassung eines gefärbten Rückstandes, der aus Schwefel und einer neuen Schwefelverbindung besteht. Beim Erkalten und weiteren Abdampfen der wäfsrigen Flüssigkeit erhält man wieder zuerst unzersetzte Ueberschwefelblausäure, zuletzt eine Flüssigkeit, die geringe Mengen von Schwefelblausäure und Schwefelcyanammonium enthält.

Die neue Schwefelverbindung erhält man, wenn man den in Wasser unlöslichen Rückstand in der Kälte mit verdünnter Kalilösung übergiefst, sie löst sich darin mit brauner Farbe auf, unter Zurücklassung von Schwefel; auf Zusatz von Säuren schlägt sie sich in braunen Flokken nieder. Im trocknen Zustand besitzt dieser Körper folgende Eigenschaften: Er hat eine dunkelbraune Farbe, ist ganz unlöslich in Wasser, in geringer Menge auflöslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Alkalien, selbst Ammoniak; von verdünnten Säuren wird er nicht verändert. Bei raschem Erhitzen liefert er dieselben Zersetzungsproducte wie die Ueberschwefelblausäure, jedoch fehlt dabei die Schwefelblausäure. Die alkalischen Lösungen fällen die Metallsalze mit gelber und brauner Farbe. Diese Metallverbindungen verhalten sich gegen verdünnte Säuren und gegen Schwefelwasserstoff wie die der Ueberschwefelblausäure entsprechenden.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,335 Grm. gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser.

II. 0,221 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,779 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 48,57 Proc. Schwefel entsprechen.

Auf 100 Theile berechnet erhält man Zahlen, welche mit den nach der Formel $C_7 N_8 H_8 S_6$ berechneten vollkommen übereinstimmen. Diese giebt nämlich:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
7 At. Kohlenstoff	= 525,84	21,13	21,05	
8 At. Stickstoff	= 700,00	28,19		
8 At. Wasserstoff	= 50,00	2,07	2,31	
6 At. Schwefel	= 1206,96	48,61		48,57
Atomengewicht	= 2482,80	100,00.		

Die geringe Menge, in der ich nur mir diesen Körper verschaffen konnte, erlaubte nicht, das Atomgewicht desselben aus einer seiner Verbindungen zu bestimmen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs die absolute Anzahl der Atome durch die Formel $C_7 N_8 H_8 S_6$ ausgedrückt wird; die rationelle ist dann wohl folgende: $C_7 N_8 H_6 S_5 + H_2 S$, indem er sich in seinen Verbindungen wie die Ueberschwefelblausäure verhält. Es wäre diefs demnach eine Schwefelverbindung eines neuen Radicals $C_7 N_8 H_6$, für welches ich den Namen *Melēn* vorschlage, abgeleitet aus dem griechischen μέλας, schwarz, dunkel, wegen der dunklen Farbe des Körpers, mit der Endsylbe *ēn*, wie sie von Berzelius für die ternären stickstoffhaltigen Radicale vorgeschlagen wurde. Der rationelle Name des Körpers ist alsdann: Melēnsulfid oder sulfomelēnige Säure; gleich wie die der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure Cyansulfid oder sulfocyanige Säure und Cyansupersulfid, oder Sulfocyansäure heifsen.

Das Melēnsulfid ist ein Zersetzungsproduct der Schwe-

1) Bei diesen und den folgenden Analysen wurde das Atomengewicht des Kohlenstoffs = 75,12, das des Stickstoffs = 87,5 angenommen.

felblausäure, und ist daraus auf eine sehr einfache Weise entstanden, indem sich 4 At. derselben in 1 At. Melēnsulfid und 1 At. Schwefelkohlenstoff zerlegten.

$$C_8 N_8 H_8 S_8 = C_7 N_8 H_8 S_6 + CS_2.$$

Es ist sehr schwierig sich diesen Körper zu verschaffen. Setzt man Ueberschwefelblausäure einer nur um einige Grade niedrigeren Temperatur aus, so bildet er sich nicht; ist dagegen die Temperatur nur um einige Grade höher, so geht er unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff in den folgenden Körper, den wir mit *Xanthēnsulfid* bezeichnen wollen, über.

Xanthēnsulfid.

Man erhält diesen Körper, jedoch ebenfalls nur in geringer Menge, wenn man Ueberschwefelblausäure längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt. Es entstehen hierbei zugleich wieder dieselben Zersetzungsproducte, nämlich: Schwefelblausäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, jedoch in etwas gröfserer Menge, als bei 145° C.; erstere zerlegt sich in den kälteren Theilen des Apparats zum Theil wieder in Ueberschwefelblausäure und Blausäure. Man findet daher, wenn man die Retorte, worin man den Versuch vornimmt, mit Wasser absperrt; in diesem eine geringe Menge von Blausäure und Schwefelblausäure. Die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure ist aber auch bei dieser Temperatur, selbst wenn man sie Stunden lang derselben aussetzt, nur gering.

Die in der Retorte zurückbleibende Masse ist ein Gemenge von Ueberschwefelblausäure, etwas anhängender Schwefelblausäure, Xanthēnsulfid und Schwefel. Die beiden ersten entfernt man durch Behandeln mit einer grofsen Menge kochenden Wassers; aus dem hierin unlöslichen Rückstand zieht man das Xanthēnsulfid mit verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur aus. Es löst sich darin mit bräunlichgelber Farbe auf, unter Zurück-

lassung von Schwefel. Aus dieser alkalischen Lösung fällt es, auf Zusatz von Säuren, in gelben Flocken nieder. Im trocknen Zustand besitzt dieser Körper eine etwas dunklere Farbe als die Ueberschwefelblausäure, aber viel heller als das Melēnsulfid. Aus diesem Grunde habe ich dafür den Namen *Xanthēnsulfid* vorgeschlagen, gebildet aus dem griechischen ξάνθος, bräunlich.

Das Xanthēnsulfid ist ganz unlöslich in Wasser, Atkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Alkalien; diese alkalischen Lösungen verhalten sich gegen Metallsalze, wie die des Melēnsulfids und der Ueberschwefelblausäure. Von verdünnten Säuren wird das Xanthēnsulfid nicht verändert. Bei raschem Erhitzen liefert es dieselben Zersetzungsproducte, wie das Melēnsulfid.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,490 Grm. gaben 0,406 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

II. 0,292 Grm. von derselben Darstellung, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,846 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 39,97 Proc. Schwefel entsprechen.

III. 0,356 Grm. von einer anderen Darstellung, auf dieselbe Weise oxydirt, gaben 1,024 Grm. schwefelsauren Baryt =39,74 Proc. Schwefel.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_3N_4H_4S_2$.

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
3 At. Kohlenstoff	=	225,36	22,22	22,65		
4 At. Stickstoff	=	350,00	35,19			
4 At. Wasserstoff	=	25,00	2,48	2,53		
2 At. Schwefel	=	402,31	40,11		39,97	39,74
Atomengewicht	=	1002,67	100,00.			

Das Xanthēnsulfid steht in einer sehr einfachen Beziehung zum Melēnsulfid und zur Schwefelblausäure; es

ist aus dem Melēnsulfid entstanden, und zwar auf die Weise, dafs 1 At. Melēnsulfid sich in 2 At. Xanthēnsulfid und 1 At. Schwefelkohlenstoff zerlegt.

$$C_7N_8H_8S_6=2(C_3N_4H_4S_2)+CS_2.$$

Die rationelle Formel des Xanthēnsulfids ist $C_3N_4H_2S+H_2S$. Es ist eine Schwefelverbindung eines neuen Radicals $C_3N_4H_2$, für welches ich den Namen *Xanthēn* bereits oben vorgeschlagen habe.

Um das Atomengewicht des Xanthēnsulfids zu bestimmen, stellte ich die Bleiverbindung dar. Man erhält dieselbe durch Auflösen des Xanthēnsulfids in Ammoniak und Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit in einem Ueberschufs hinzugesetzten essigsauren Bleioxyd. Nach der Fällung setzt man Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es erfordert einen Ueberschufs an Essigsäure, weil sich aus der alkalischen Flüssigkeit zuerst ein basisches Salz niederschlägt, das nur durch einen grofsen Ueberschufs an Essigsäure zersetzt wird.

Die neutrale Bleiverbindung besitzt im trocknen Zustand eine bräunlichgelbe Farbe, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht zersetzt.

Die geringe Menge der Substanz erlaubte nur eine Bleibestimmung zu machen.

0,291 Grm. der Bleiverbindung bei 100° C. getrocknet, gaben 0,241 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welche 56,41 Proc. Blei entsprechen. Es berechnet sich hieraus das Atomengewicht des Xanthēnsulfids zu 1012, was von dem angenommenen 1002,67 nur wenig abweicht. Die Bleiverbindung besitzt daher folgende Zusammensetzung: $C_3N_4H_2S_2Pb=C_3N_4H_2S+PbS$.

Als Endresultat der Zersetzungserscheinungen der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 140° bis 150° C. haben wir 1) die Zersetzung derselben in

Schwefelblausäure und Schwefel, 2) die Umsetzung der Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, 3) die Zersetzung der Schwefelblausäure unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff zuerst in Melēnsulfid und dann in Xanthēnsulfid.

B. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 150° bis 180° C.

Steigert man die Temperatur von 150° auf 160° C., so wird die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure vollständiger, doch selbst mehrere Stunden dieser Temperatur ausgesetzt, ist sie nicht ganz zersetzt. Es entstehen hier als flüchtige Producte: Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff und Blausäure; Schwefelwasserstoff fehlt auch hier. Die rückständige feste Masse besitzt ein gelbes Aussehen und enthält mehrere neue Körper, während die früheren verschwunden sind. Sie besteht aus unzersetzter Ueberschwefelblausäure, etwas anhängender Schwefelblausäure, fertig gebildetem Schwefelcyanammonium, Schwefel und einigen neuen Körpern, wovon die einen in Wasser leicht löslich, ein anderer darin unlöslich ist. Wir wollen zuerst den letzteren betrachten, den wir aus weiter unten angegebenen Gründen *Phaiēnsulfid* oder *sulfophaiēnige Säure* nennen wollen.

Phaiēnsulfid.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man den festen Rückstand der längere Zeit einer Temperatur von 160° C. ausgesetzten Ueberschwefelblausäure mehrmal mit einer grofsen Menge Wassers auskocht, um alle unzersetzte Ueberschwefelblausäure zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Masse übergiefst man darauf mit verdünnter Kalilösung, worin sich das Phaiēnsulfid unter Zurücklassung von Schwefel auflöst. Aus dieser alkalischen Lösung fällt es, auf Zusatz von verdünnten Säuren, in Gestalt von voluminösen gelben Flocken nieder. Nach dem

Auswaschen und Trocknen besitzt es folgende Eigenschaften: Es hat eine dunkelgelbe Farbe, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in verdünnten Säuren, von denen es selbst beim Kochen nicht verändert wird; es ist leicht löslich dagegen in Alkalien. Wenn man es in kochendem Ammoniak auflöst, so gelatinirt die klare gelbe Lösung beim Erkalten; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bis zur Trockne entweicht alles Ammoniak, und das Phaiënsulfid bleibt im reinen Zustand zurück. Beim raschen Erhitzen wird es zersetzt, und liefert dieselben Zersetzungsproducte, wie die früheren Körper; es verbreitet sich jedoch hierbei ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch, auch ist hier der Rückstand schwärzlich, und liefert bei fernerem Zersetzen eine grofse Menge Cyanammonium, nebst einem weifsen Sublimat.

I. 0,4155 Grm. bei einer Temperatur von 160° C. erhalten, gaben 0,3595 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

II. 0,2565 Grm. von derselben Substanz mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, lieferten 0,605 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 32,51 Proc. Schwefel entsprechen.

III. 0,2075 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,184 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

IV. 0,404 Grm. einer Substanz, erhalten bei einer Temperatur 170° bis 180° C., gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

V. 0,3615 Grm. von derselben Substanz mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,835 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 32,01 Proc. Schwefel.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_8 N_{12} H_{10} S_4$, welche in 100 Theilen giebt:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
8 At. Kohlenstoff	= 600,96	23,86	23,60		24,17	23,81	
12 At. Stickstoff	=1050,00	41,69					
10 At. Wasserstoff	= 62,50	2,50	2,59		2,71	2,57	
4 At. Schwefel	= 804,62	31,95		32,51			32,01
Atomengewicht	=2418,08	100,00.					

Aus den weiter unten angeführten Analysen der Bleiverbindung folgt, dafs die Formel $C_8 N_{12} H_{10} S_4$ die absolute Anzahl der Atome ausdrückt, und dafs die rationelle Formel des Körpers folgende ist: $C_8 N_{12} H_8 S_3 + H_2 S$. Es ist diefs eine Schwefelverbindung eines Radicals $C_8 N_{12} H_8$, für welches bereits oben der Name *Phaïën*, abgeleitet aus dem griechischen φαιὸς, dunkelgelb, vorgeschlagen wurde.

Lange Zeit war ich zweifelhaft, ob dieser Körper ein einfacher oder zusammengesetzter sey, indem sowohl seine Zusammensetzung, als auch seine Entstehung etwas complicirt erscheint; jedoch lassen die vielen, mit einander gut übereinstimmenden Analysen von dem Körper, der bei verschiedenen Darstellungen sowohl, als auch bei etwas verschiedenen Temperaturen erhalten wurde, darüber keinen Zweifel übrig, dafs er ein einfacher ist.

Ein Blick auf die Formel $C_8 N_{12} H_{10} S_4$ überzeugt uns sogleich, dafs das Phaïënsulfid kein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure, sondern der Ueberschwefelblausäure ist; und zwar ist es entstanden, indem sich 6 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in: 1 At. Phaïënsulfid, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 1 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Schwefel.

1 At. Phaïënsulfid	$=C_8$	$N_{12} H_{10} S_4$
4 At. Schwefelkohlenstoff	$=C_4$	S_8
1 At. Schwefelwasserstoff	$=$	$H_2 S$
5 At. Schwefel	$=$	S_5
6 At. Ueberschwefelblausäure	$=C_{12}$	$N_{12} H_{12} S_{18}$.

Bei der Darstellung bemerkten wir jedoch keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff; dieser zerlegt sich nämlich im Entstehungsmoment mit einem Theil der Schwefelblausäure in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$C_2N_2H_2S_2 + H_4S_2 = C_2S_4 + N_2H_6.$$

Der hiebei gebildete Schwefelkohlenstoff entweicht; das Ammoniak dagegen verbindet sich mit einem andern Theil Schwefelblausäure zu Schwefelcyanammonium. Das fertig gebildete Schwefelcyanammonium, von dem wir bereits oben sprachen, ist auf diese Weise entstanden. Von den Salzen des Phaiēnsulfids habe ich bis jetzt nur die des Bleies dargestellt und untersucht. Man erhält die neutrale Verbindung durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, und Hinzufügen eines Ueberschusses an Essigsäure. Es fällt in Gestalt von gelben Flocken nieder, welche beim Trocknen ein gelbbraunes Pulver darstellen, das von Säuren nicht, dagegen von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. In dieser Hinsicht verhält sich das Phaiēnsulfid wie die Ueberschwefelblausäure.

I. 0,414 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2345 Grm. Kohlensäure und 0,0535 Grm. Wasser.

II. 0,621 Grm. von einer andern Darstellung, gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

III. 0,449 Grm. gaben 0,224 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welche 34,06 Proc. Blei entsprechen.

IV. 0,634 Grm. lieferten 0,318 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 34,21 Proc. Blei.

Diefs entspricht der Formel

$$C_8N_{12}H_8S_4Pb = C_8N_{12}H_8S_3 + PbS,$$

welche in 100 Theilen giebt:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
8 At. Kohlenstoff	= 600,96	15,81	15,48	15,58		
12 At. Stickstoff	=1050,00	27,65				
8 At. Wasserstoff	= 50,00	1,31	1,43	1,44		
4 At. Schwefel	= 804,62	21,17				
1 At. Blei	=1294,50	34,06			34,06	34,21
Atomengewicht	=3800,08	100,00				

Durch diese Resultate wird das bereits oben angenommene Atomengewicht des Phaiënsulfids bestätigt.

Aufser dieser neutralen Verbindung erhält man noch eine basische, wenn man nach dem Fällen der ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd nur so viel Essigsäure hinzusetzt, bis die Lösung schwach sauer reagirt.

Diese Verbindung gleicht im Aeufsern der vorigen vollkommen.

I. 0,375 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,192 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

II. 0,346 Grm. gaben 0,207 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 40,75 Proc. Schwefel.

III. 0,692 Grm. gaben 0,413 Grm. schwefelsaures Bleioxyd =40,83 Proc. Schwefel.

Auf diese Zahlen berechnet sich die Formel $C_{24}N_{36}H_{24}S_{12}Pb_4O=3(C_8N_{12}H_8S_4Pb)+PbO$, welche giebt:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
24 At. Kohlenstoff	= 1802,88	14,09	13,99		
36 At. Stickstoff	= 3150,00	24,67			
24 At. Wasserstoff	= 150,00	1,17	1,33		
12 At. Schwefel	= 2413,86	18,86			
4 At. Blei	= 5178,00	40,47		40,75	40,83
1 At. Sauerstoff	= 100,00	00,74			
Atomengewicht	=12794,74	100,00.			

Es

Es ist dieſs also eine Verbindung von 3 At. des neutralen Salzes mit 1 At. Bleioxyd. Durch Behandeln mit Essigsäure wird dieselbe zerlegt in die neutrale und in Bleioxyd, welches sich in der Essigsäure auflöst.

Wenn man die Ueberschwefelblausäure einer etwas höheren Temperatur als 160° C., z. B. 170° bis 180° C., aussetzt, so bilden sich wieder dieselben Zersetzungsproducte, wie bei 160° C.; doch ist auch hier die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure nicht vollständig. Der in Wasser leicht lösliche Körper entsteht jedoch in einer etwas gröſseren Menge, so wie mit diesem ein neuer Körper, der zugleich mit dem Phaiēnsulfid erhalten wird, wenn man die mit Wasser ausgekochte Masse mit verdünntem Kali übergieſst; er löst sich mit jenem in dem Kali auf, wird durch verdünnte Säuren zugleich mit niedergeschlagen, unterscheidet sich aber von dem Phaiēnsulfid dadurch, daſs er in Ammoniak nicht löslich ist. Man kann durch dieses Verhalten die beiden Körper sehr leicht von einander trennen. Den in Ammoniak unlöslichen Körper wollen wir *Xuthēnsulfid* nennen.

Xuthēnsulfid.

Dieser Körper besitzt eine schmutzigbraune Farbe, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auflöslich dagegen in verdünntem Kali, aber unlöslich in Ammoniak; von verdünnten Säuren wird er nicht verändert. Beim Erhitzen liefert er dieselben Zersetzungsproducte wie das Phaiēnsulfid.

I. 0,270 Grm. einer Substanz bei 175° C. erhalten, gaben 0,226 Grm. Kohlensäure und 0,072 Grm. Wasser.

II. 0,411 Grm. von derselben Darstellung, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,757 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 25,41 Proc. Schwefel entsprechen.

III. 0,442 Grm. bei 180° bis 185° C. dargestellt, gaben 0,372 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

IV. 0,202 Grm. von derselben Substanz, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,370 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,27 Proc. Schwefel.

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_{10}N_{18}H_{14}S_4$ überein. Diese giebt in 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
10 At. Kohlenstoff	= 751,20	23,34	22,86		23,01	
18 At. Stickstoff	= 1575,00	48,94				
14 At. Wasserstoff	= 87,50	2,72	2,95		2,96	
4 At. Schwefel	= 804,62	25,00		25,41		25,27
Atomengewicht	= 3218,32	100,00.				

Das Atomengewicht dieses Körpers konnte bis jetzt nicht bestimmt werden. Einstweilen wollen wir obige Formel, welche die einfachste ist, die man auf die Zahlenresultate der Analyse berechnen kann, als die richtige annehmen, da es nicht wahrscheinlich ist, dafs der Körper ein höheres Atomengewicht besitzt. Die rationelle Formel desselben ist dann wegen der Aehnlichkeit mit dem Phaiënsulfid $C_{10}N_{18}H_{12}S_3 + H_2S$. Es wäre diefs eine Schwefelverbindung eines neuen Radikals, das wir mit dem Namen *Xuthën*, abgeleitet aus dem griechischen ξυθός, bräunlich, bezeichnen wollen. Das Xuthënsulfid steht in keiner Beziehung zu dem Phaiënsulfid; es läfst sich daraus nicht ableiten. Man mufs dasselbe als ein directes Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure betrachten, und zwar ist es entstanden, indem 9 Atome Ueberschwefelblausäure sich zerlegten in 1 At. Xuthënsulfid, 8 Atome Schwefelkohlenstoff, 2 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Schwefel.

1 At. Xuthēnsulfid	$=C_{10}N_{18}H_{14}S_4$	
8 At. Schwefelkohlenstoff	$=C_8$	S_{16}
2 At. Schwefelwasserstoff	$=$	$H_4\ S_2$
5 At. Schwefel	$=$	S_5 .
9 At. Ueberschwefelblausäure	$=C_{18}N_{18}H_{18}S_{27}$.	

Bei den verschiedenen Darstellungen erhält man abweichende Quantitäten von Phaiēnsulfid und Xuthēnsulfid. Je niedriger die Temperatur bis zur Gränze von 160° C., desto mehr bildet sich Phaiēnsulfid; je höher bis zur Gränze von 180° C., desto mehr Xuthēnsulfid.

Bereits oben habe ich angegeben, dafs man, aufser diesen in Wasser unlöslichen braunen Körpern, noch eine in Wasser leicht lösliche weifse in geringer Menge erhält, wenn man den Rückstand von Ueberschwefelblausäure, die längere Zeit einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt war, mit Wasser auskocht, und die klare Lösung nach dem Erkalten, wobei sich die unzersetzte Uebeschwefelblausäure abscheidet, stark abdampft; wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt ist, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Gallerte.

Ist dagegen die Temperatur, der man die Ueberschwefelblausäure aussetzt, bis auf 180° C. gestiegen, so entstehen zugleich mit dieser noch einige andere in Wasser schwerlösliche. Der in Wasser am schwerlöslichsten scheidet sich beim Erkalten des wäfsrigen Auszugs zugleich mit unzersetzter Ueberschwefelblausäure ab; von letzterer kann er durch Behandeln mit Alkohol, wenn er schwerlöslich ist, getrennt werden. Die Menge desselben war jedoch so geringe, dafs derselbe nicht weiter untersucht werden konnte. Beim weiteren Abdampfen des wäfsrigen Auszugs scheidet sich noch eine geringe Menge desselben ab. Wenn die Flüssigkeit so weit concentrirt ist, dafs z. B. von 1 Unze zu dem Ver-

suche angewandter Ueberschwefelblausäure noch ungefähr 2 bis 3 Unzen Flüssigkeit übrig sind, setzt sich beim Erkalten ein weifser Körper als ein mehr oder weniger krystallinisches Pulver in etwas gröfserer Menge, als der erste schwerlösliche, ab; wir wollen diesen Körper einstweilen mit α bezeichnen. Beim Abdampfen bis beinahe zur Trockne erstarrt dann wieder die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Gallerte; diesen letzteren Körper wollen wir den Namen β geben. Ich habe auf die Untersuchung dieser beiden letzten Körper viele Zeit und eine grofse Menge Ueberschwefelblausäure verwandt, ohne zu scharfen Resultaten gelangt zu seyn. Ich will dieselben aber hier mittheilen, weil sie doch geeignet sind, einige allgemeine Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten zu ziehen.

Der Körper α wurde, um ihn von einer geringen Menge des ersten in Wasser schwerlöslichen Körpers zu trennen, nochmals in einer kleinen Menge Wassers aufgelöst, woraus er sich beim Erkalten als ein weifses mehr oder weniger krystallinisches Pulver abscheidet; er ist in Alkohol und kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich. Die wäfsrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lackmuspapier. Sie giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelblichen, mit schwefelsaurem Zinkoxyd keinen Niederschlag. Der Körper verhält sich daher gegen Metallsalze, wie die Ueberschwefelblausäure. Beim Erhitzen schmilzt er zuerst, zersetzt sich dann unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und den andern allgemeinen Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure, und verwandelt sich in einen graugelben Körper, der in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan verschwindet.

Bei den Analysen erhielt ich von Körpern von verschiedenen Darstellungen folgende Resultate:

I. 0,277 Grm. gaben 0,244 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser.

II. 0,230 Grm. gaben 0,209 Grm. Kohlensäure und 0,073 Grm. Wasser.

III. 0,370 Grm. gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

IV. 0,320 Grm. von derselben Substanz, wie III, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,574 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 24,74 Proc. Schwefel entsprechen.

In 100 Theilen giebt diefs:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	= 24,08	24,72	23,72	
Stickstoff	=		47,83	
Wasserstoff	= 3,33	3,52	3,71	
Schwefel	=			24,74

Schon die Abweichungen in dem Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff bei den Körpern von verschiedener Darstellung beweisen, dafs man es mit keinem einfachen reinen Körper, sondern einem gemengten zu thun hat. Suchen wir auf die Analysen III und IV, welche von einem Körper von gleicher Darstellung sind, eine Formel zu berechnen, so erhalten wir folgende annähernde: $C_8 N_{14} H_{14} S_3$, welche in 100 Theilen giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
8 At. Kohlenstoff	= 600,96	23,88	23,72
14 At. Stickstoff	= 1225,00	48,65	47,83
14 At. Wasserstoff	= 87,50	3,47	3,71
3 At. Schwefel	= 603,48	24,00	24,74
		100,00	100,00.

Die berechneten Zahlen stimmen mit den erhaltenen nicht gut überein, welches auch, da der Körper ein Gemenge ist, nicht wohl der Fall seyn kann, wenn man nicht eine sehr hohe Formel annehmen will.

Da in der Formel $C_8 N_{14} H_{14} S_3$ der Stickstoff und Wasserstoff in demselben relativen Verhältnifs vorhan-

über den Körper α nicht so ganz unrichtig seyn können.

Ein Körper, nach der Formel $C_3N_6H_6S$ zusammengesetzt, müfste Folgendes geben:

3 At. Kohlenstoff	=225,36	22,78
6 At. Stickstoff	=525,00	53,10
6 At. Wasserstoff	= 37,50	3,78
1 At. Schwefel	=201,16	20,34
Atomengewicht	=989,02	100,00.

Es ist nun klar, dafs, jemehr der Körper $C_5N_8H_8S_2$ mit dem Körper $C_3N_6H_6S$ vermischt ist, der Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel um so niedriger, der Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff um so höher erhalten wird, wie diefs auch bei den Analysen der Fall ist. Eben so ist es leicht einzusehen, dafs bei verschiedenen Operationen, selbst wenn man die Ueberschwefelblausäure nahezu derselben Temperatur aussetzt, doch etwas verschiedene Zersetzungsproducte erhalten werden können, je nachdem man mehr oder weniger rasch bis zu dem höchsten Punkt erhitzt. So kann also in unserem Falle manchmal der Körper $C_5N_8H_8S_2$ beinahe rein, manchmal aber auch zugleich der Körper $C_3N_6H_6S$ entstehen.

Wir wollen uns nun zu dem zweiten Körper wenden, den wir mit β bezeichnet haben. Man erhält diesen, wie bereits oben angegeben wurde, wenn man die wäfsrige Lösung, nachdem sich daraus der Körper α abgeschieden hat, bis beinahe zur Trockne eindampft; beim Erkalten erstarrt dann die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Aufser diesem Körper β ist aber in der Flüssigkeit noch vorhanden: Schwefelblausäure, eine ganz geringe Menge Ueberschwefelblausäure und Schwefelcyanammonium, welche dem Körper β hartnäckig anhängen. Die Reinigung von diesen ist mit bedeutendem Verlust verbunden, da der Körper β leicht auflöslich in Wasser und Alkohol ist. Am besten gelingt es, wenn man die gelatinöse Masse

zwischen Filtrirpapier sehr stark auspreſst; der gröſste Theil des Schwefelcyanammoniums und der Schwefelblausäure wird auf diese Weise entfernt, und darauf die gepreſste Masse in wenig kochendem Wasser aufgelöst; es bleibt hierbei die geringe Menge Ueberschwefelblausäure ungelöst zurück. Die wäſsrige Lösung dampft man nun im Wasserbade bis zur Trockne ab, wäscht die trockne Masse auf einem Filter mit etwas kaltem Wasser aus, und preſst sie, um alle Mutterlauge zu entfernen, nochmals stark zwischen Filtrirpapier, löst sie darauf, um sie von geringen Mengen des Körpers α zu trennen, in einer kleinen Menge Alkohol auf, und läſst die Lösung verdunsten. In diesem Zustande stellt der Körper β ein weiſses Pulver dar. Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die wäſsrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lackmuspapier; sie verhält sich gegen Metallsalze wie die des Körpers α, mit welchem letzteren der Körper β in seinem übrigen Verhalten auch ganz übereinstimmt.

Ich habe von diesem Körper, da bei der Reindarstellung ein bedeutender Verlust stattfindet, und auſserdem derselbe, wie der Körper α, in nicht gar groſser Menge erhalten wird, selbst wenn man bedeutende Mengen von Ueberschwefelblausäure anwendet, nur zwei Analysen machen können, deren Resultate hier folgen:

0,419 Grm. gaben 0,348 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

0,258 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,516 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 27,59 Proc. Schwefel entsprechen.

Dieſs giebt:

Kohlenstoff	=22,69
Stickstoff	=46,15
Wasserstoff	= 3,57
Schwefel	=27,59
	100,00.

Sucht man auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen, so erhält man folgende: $C_{20}N_{36}H_{36}S_9$, diese giebt:

20 At.	Kohlenstoff	=1502,40	22,46
36 At.	Stickstoff	=3150,00	47,09
36 At.	Wasserstoff	= 225,00	3,43
9 At.	Schwefel	=1810,44	27,02
		6687,84	100,00.

Die erhaltenen und berechneten Zahlen stimmen zwar nicht gut mit einander überein, auch ist es nicht wahrscheinlich, dafs ein einfacher Körper ein so hohes Atomengewicht besitzt; ich werde auf diesen Körper in dieser Beziehung weiter unten wieder zurückkommen, indem ich mich hier in keine weiteren Speculationen über denselben einlassen will, weil jetzt noch alle Anhaltspunkte dazu fehlen.

Aus der Betrachtung der Formel ergiebt sich jedoch, dafs der Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, und zwar ist er entstanden, indem sich 18 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in 16 At. Schwefelkohlenstoff, 13 At. Schwefel und 1 At. des neuen Körpers.

1 At.	des neuen Körpers β	$=C_{20}N_{36}H_{36}S_9$	
16 At.	Schwefelkohlenstoff	$=C_{16}$	S_{32}
13 At.	Schwefel	=	S_{13}
18 At.	Ueberschwefelblausäure	$=C_{36}N_{36}H_{36}S_{54}$.	

Fassen wir nun die Zersetzungserscheinungen, welche die Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 160° bis 180° C. darbietet, zusammen, so erhalten wir Folgendes:

1) Die Ueberschwefelblausäure zerlegt sich in Schwefelblausäure und Schwefel.
2) Sie liefert unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff mehrere Körper, die jedoch bis jetzt nicht genau isolirt werden konnten.

3) Es entstehen daraus, unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, zwei neue Körper, nämlich: das Phaiēnsulfid

$$C_8 N_{12} H_{10} S_4 = C_8 N_{12} H_8 S_3 + H_2 S,$$

und das Xuthēnsulfid

$$C_{10} N_{18} H_{14} S_4 = C_{10} N_{18} H_{12} S_3 + H_2 S \text{ (?)}.$$

4) Die Schwefelblausäure entweicht zum Theil unzersetzt, zum Theil legt sie sich wieder um in Ueberschwefelblausäure und Blausäure.

5) Sie zersetzt sich mit dem Schwefelwasserstoff, welches bei der Bildung des Phaiēnsulfids und Xuthēnsulfids aus der Ueberschwefelblausäure sich abscheidet, in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, welches letztere mit einem andern Theil Schwefelblausäure sich zu Schwefelcyanammonium vereinigt.

6) Sie zerlegt sich unter Abscheidung von Schwefelkohlenstoff in einen Körper, wahrscheinlich

$$C_5 N_8 H_8 S_2 = C_5 N_8 H_6 S + H_2 S.$$

Da nun die Ueberschwefelblausäure und Schwefelblausäure so viele Zersetzungen und Umwandlungen zu gleicher Zeit erleiden, und besonders die unter 1) und 4) angeführten in einem grofsen Maafsstabe auftreten, so ist es leicht einzusehen, dafs man, um die neugebildeten Körper in einigermafsen bedeutender Menge sich zu verschaffen, grofse Quantitäten von Ueberschwefelblausäure anwenden mufs.

C. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 180° bis 200° C.

Die Zersetzungserscheinungen, die bei dieser Temperatur stattfinden, sind nicht mehr so einfach, wie die früheren; es lassen sich die einzelnen Producte nicht mehr so scharf trennen, wie bisher. Die neuen Körper, die wir bei den früheren Versuchen kennen gelernt haben, sind hier verschwunden, es treten andere auf, die aus der Zersetzung der früheren entstanden sind, diese ist

jedoch hier nicht vollständig; die früheren Körper befinden sich in einem Uebergangsstadium, aus dem aber keine scharf zu trennenden Körper hervorgehen. In dem Folgenden habe ich, da es mir in dieser Arbeit mehr darum zu thun war, die Gesetze kennen zu lernen, nach welchen die Zersetzungserscheinungen der Ueberschwefelblausäure und Schwefelblausäure in höherer Temperatur stattfinden, als die Wissenschaft mit einigen neuen Körpern zu bereicheru, häufig die Eigenschaften und Analysen von gemengten Körpern angegeben, so oft es sich darum handelte, nachzuweisen, wie der eine Körper nach und nach in einen andern übergehe.

Nach dieser kurzen Einleitung wollen wir nun zu den Versuchen selbst übergehen.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure bis auf 200° C., so erhält man im Allgemeinen dieselben flüchtigen Zersetzungsproducte, wie bei 170° bis 180° C., die Menge des Schwefelkohlenstoffs ist etwas gröfser, aufserdem entweicht hier auch manchmal eine geringe Menge Schwefelwasserstoff.

Die in der Retorte zurückbleibende Masse besitzt ein braunes Aussehen, sie ist zum Theil geschmolzen, und enthält, wenn die Temperatur anhaltend war, keine unzersetzte Ueberschwefelblausäure mehr. Kocht man die pulverisirte Masse mit einer grofsen Menge Wasser aus, so erhält man manchmal eine farblose, manchmal auch eine gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit. Im ersteren Fall scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge eines weifsen, im letzteren Falle eines gefärbten Körpers ab; die Flüssigkeit reagirt sauer, von etwas freier Schwefelblausäure herrührend; sie enthält eine geringe Menge Schwefelcyanammonium, und liefert beim Abdampfen noch einige weifse Körper, die weiter unten näher betrachtet werden sollen.

Uebergiefst man den in Wasser unlöslichen Rückstand mit verdünntem Kali, so löst er sich darin zum

Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbbrauner Farbe auf, aus welcher Lösung sich auf Zusatz von verdünnten Säuren eine Substanz in gelbbraunen voluminösen Flocken abscheidet.

Der in verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur unlösliche Rückstand besteht aus Schwefel und einem in verdünntem kochenden Kali auflöslichen Körper (*Leucönsulfid*). Bei dem Kochen mit verdünntem Kali löst sich aber zugleich Schwefel auf, man erhält eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die auf Zusatz von verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, und einen weifsen Niederschlag giebt, der aus Schwefel und dem neuen Körper besteht. Um den Schwefel davon zu trennen, kocht man den etwas ausgewaschenen Niederschlag mit neutralem schwefligsaurem Natron; der Schwefel löst sich in dem fein zertheilten Zustand, worin er sich befindet, sehr leicht unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron auf, der andere Körper bleibt als eine voluminöse schmutziggraue Masse zurück. Dieser Körper entsteht in viel gröfserer Menge, wenn man Ueberschwefelblausäure bis auf 225° C. erhitzt, ich werde ihn daher später abhandeln. So viel will ich nur hier angeben, dafs er ein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure ist, und die Formel $C_6N_{10}H_{10}S_2$ hat.

Die in verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur auflösliche gelbbraune Substanz ist ein Gemenge von mehreren, von denen einige in kochendem Ammoniak auflöslich, andere unlöslich sind. Diese beiden Bestandtheile, der in Ammoniak auflösliche sowohl, als der darin unlösliche, gaben bei den Analysen, die von diesen, von verschiedenen Darstellungen herrührend, gemacht wurden, bedeutende Abweichungen, so dafs man annehmen mufs, diese seyen wieder Gemengtheile. Ich will hier die Resultate einiger Analysen anführen.

a) In Ammoniak auflöslicher Bestandtheil.

I. 0,415 Grm. gaben 0,366 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser; 0,239 Grm. von derselben Substanz lieferten, mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,496 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 28,69 Proc. Schwefel entsprechen.

II. 0,220 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,205 Grm. Kohlensäure und 0,60 Grm. Wasser.

III. 0,346 Grm. von einer dritten Darstellung gaben 0,582 Grm. schwefelsauren Baryt =23,31 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen giebt diefs:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	=24,10	24,98	
Stickstoff	=44,46		
Wasserstoff	= 2,75	3,02	
Schwefel	=28,69		23,21
	100,00.		

Auf diese Zahlen läfst sich, da sie zu sehr von einander abweichen, keine Formel berechnen. Aus der Vergleichung der Zahlen der ersten Analyse ergiebt sich, dafs dieser Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, wahrscheinlich aber zunächst des Phaiēnsulfids $C_8N_{12}H_{10}S_4$, mit welchem es auch in seinem übrigen Verhalten ganz übereinstimmt. Dieses Plaiēnsulfid entsteht bekanntlich aus der Ueberschwefelblausäure, wenn man sie einer Temperatur von 160° bis 180° C. aussetzt. Diese Verbindung fängt an sich zu zersetzen, wie die übrigen Schwefelverbindungen, die wir bis jetzt betrachtet haben, bei einer Temperatur, die nicht viel höher liegt, als die ist, bei der es sich bildete. Die Zersetzung ist aber wahrscheinlich bei einer Temperatur von 200° C., die nicht sehr weit von der, bei der es entstand, entfernt ist, nicht vollständig, wie diefs besonders der Fall ist bei der Ueberschwefelblausäure,

die, wie es bereits oben angegeben wurde, anfängt bei 140° C. zersetzt zu werden, deren Zersetzung aber selbst bei 160°, wenn man sie auch noch so lange dieser Temperatur aussetzt, nicht vollständig ist. Die Gröfse der Zersetzung wächst zwar mit der Dauer der Zeit, ohne aber für eine bestimmte Temperatur vollständig zu seyn. Es lassen sich nun aus dem Gesagten die grofsen Abweichungen in den Analysen leicht erklären. Die Analyse III, welche den niedrigsten Schwefelgehalt angab, ist von einer Substanz, welche längere Zeit einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt war, als die, von der die Analyse I ist.

b) In Ammoniak unlöslicher Theil.

Dieser Körper zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem gleichfalls in Ammoniak unlöslichen Xuthēnsulfid.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,237 Grm. gaben 0,213 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser; 0,267 Grm. lieferten 0,398 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 20,57 Proc. Schwefel.

II. 0,231 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,198 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

In 100 Theilen giebt diefs:

		I.	II.
Kohlenstoff	=	24,57	23,43
Stickstoff	=	51,54	
Wasserstoff	=	3,32	2,97
Schwefel	=	20,57	
		100,00.	

Auch diese Zahlen sind so abweichend unter einander, dafs diese Substanz offenbar ein Gemenge ist. Es ist dieselbe sehr wahrscheinlich ein Zersetzungspro-

duct des Xuthēnsulfids. Alles, was weiter oben über den in Ammoniak auflöslichen Theil bezüglich des Phaiēnsulfids gesagt wurde, gilt hier für diesen in Ammoniak unlöslichen Theil hinsichtlich des Xuthēnsulfids.

Ich komme nun wieder auf die in Wasser auflöslichen Körper zurück. Bereits oben wurde angegeben, dafs sich beim Erkalten der wäfsrigen Flüssigkeit manchmal ein weifser, manchmal ein gefärbter Körper absetzt; im letzteren Falle ist es ein Gemenge des ersteren mit einer geringen Menge eines gelbbraunen, von dem der letztere durch Behandeln mit Ammoniak, worin er auflöslich ist, getrennt werden kann. Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt er in Gestalt eines gelblichbraunen Körpers zurück. Diese beiden Körper wurden aber in so geringer Menge erhalten, dafs sie nicht weiter untersucht werden konnten.

Beim starken Abdampfen der wäfsrigen Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten ein weifser Körper pulverförmig ab; beim weiteren Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit bis beinahe zur Trockne gelatinirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten. Wir wollen den ersten Körper mit γ den zweiten mit δ bezeichnen.

Der Körper γ wurde, um anhängende kleine Mengen von Schwefelblausäure, Schwefelcyanammonium und dem Körper δ zu entfernen, mit geringen Mengen kochenden Alkohols behandelt, worin er schwer löslich ist, die anderen dagegen leicht löslich sind. Er stellt in diesem Zustand ein weifses, nicht krystallinisches Pulver dar, ist in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwer löslich. Die wäfsrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lackmuspapier; sie giebt mit folgenden Metalllösungen Niederschläge: mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelblichweifsen Niederschlag; mit schwefelsaurem Zinkoxyd dagegen keinen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt er, zersetzt sich darauf unter Entwicklung

lung von Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, in einen graugelben Körper, der in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan verschwindet.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,306 Grm. gaben 0,267 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

II. 0,219 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,296 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,64 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen macht diefs:

Kohlenstoff	=23,85
Stickstoff	=53,27
Wasserstoff	= 4,24
Schwefel	=18,66
	100,00

Mit diesen Zahlen stimmt am besten die Formel $C_{21}N_{40}H_{40}S_6$ überein, welche giebt:

21 At.	Kohlenstoff	=1577,52	24,14
40 At.	Stickstoff	=3500,00	53,54
40 At.	Wasserstoff	= 250,00	3,87
6 At.	Schwefel	=1206,96	18,45
		6534,48	100,00.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs dieser Körper mit dem so hohen Atomengewicht ein einfacher sey; weiter unten werde ich auf denselben bei Betrachtung noch einiger anderen wieder zurückkommen. Aus der Betrachtung der Formel ergiebt sich jedoch, dafs derselbe ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, und zwar entstanden, indem sich 20 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in: 1 At. dieses Körpers, 19 At. Schwefelkohlenstoff und 16 At. Schwefel.

1 At. des neuen Körpers	$C_{21}N_{40}H_{40}S_6$	
19 At. Schwefelkohlenstoff	C_{19}	S_{38}
16 At. Schwefel		S_{16}
20 At. Ueberschwefelblausäure	$C_{40}N_{40}H_{40}S_{60}$.	

Was nun den Körper δ betrifft, der beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung als eine gelatinöse Masse sich abscheidet, so wurde derselbe, um ihn von dem Schwefelcyanammonium und Schwefelblausäure zu trennen, stark zwischen Filtrirpapier gepreſst; darauf, um ihn von kleinen Mengen des Körpers γ zu trennen, in wenig kochendem Alkohol gelöst, und diese Lösung im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, die trockne Masse mit etwas Wasser ausgewaschen, und nochmals, um alle Mutterlauge zu entfernen, zwischen Filtrirpapier stark gepreſst.

Der Körper δ ist in diesem Zustand ein weiſses Pulver, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und stimmt in seinem übrigen Verhalten ganz mit den Körpern β und γ überein.

I. 0,248 Grm. dieses Körpers gaben 0,224 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

II. 0,214 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,306 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen giebt dieſs:

Kohlenstoff	=24,36
Stickstoff	=51,85
Wasserstoff	= 4,06
Schwefel	=19,73
	100,00.

Mit diesen Zahlen stimmt am besten die Formel $C_{10}N_{18}H_{18}S_3$ überein; diese giebt nämlich:

10 At.	Kohlenstoff	= 751,20	24,69
18 At.	Stickstoff	= 1575,00	51,80
18 At.	Wasserstoff	= 112,50	3,68
3 At.	Schwefel	= 603,48	19,83
		3042,18	100,00.

Vergleichen wir die Formel dieses Körpers mit der von $\beta = C_{20}N_{36}H_{36}S_9$, so finden wir eine grofse Aehnlichkeit zwischen beiden; sie unterscheiden sich nämlich nur durch den Gehalt an Schwefel von einander, denn wenn wir die Formel des Körpers δ verdoppeln, so erhalten wir $C_{20}N_{36}H_{36}S_6$, welche sich von der des β nur durch 3 At. Schwefel unterscheidet. Hieraus folgt, dafs der Körper δ aus dem Körper β entstanden ist, indem dieser in höherer Temperatur blofs Schwefel abgegeben hat; ferner wird es wahrscheinlich, dafs der Körper β entweder ein Gemisch, oder auch eine chemische Verbindung zweier einfacher Körper ist, nämlich $C_{10}N_{18}H_{18}S_6 = C_{10}N_{18}H_{16}S_5 + H_2S$ und $C_{10}N_{18}H_{16}S_2 + H_2S$.

Es sind diefs demnach verschiedene Schwefelverbindungen eines und desselben Radicals $C_{10}N_{18}H_{16}$.

Wir haben nun folgende Zersetzungen der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 180° bis 200° C.

1) Die Zerlegung der Ueberschwefelblausäure in Schwefelblausäure und Schwefel.
2) Entstehen aus derselben, oder, was wahrscheinlicher ist, aus dem Phaiēnsulfid und Xuthēnsulfid, vielleicht auch aus beiden zugleich, unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, einige neue Körper, die jedoch nicht genau bestimmt werden konnten.
3) Der Körper $C_5N_8H_8S_2$, der unter den Zersetzungsproducten bei 170° sich findet, geht, unter Abgabe von Schwefelwasserstoff, in das *Leucēnsulfid* $C_6N_{10}H_{10}S_2$ über, indem aus 5 At. des ersten, unter Abgabe

von 1 At. Schwefelkohlenstoff, 4 At. des letzteren entstehen.

$5(C_5N_8H_8S_2)=4(C_6N_{10}H_{10}S_2)+CS_2$.

Es ist dieſs ein neuer Beweis, daſs der Körper $C_5N_8H_8S_2$ wirklich in dem Körper α vorhanden ist.

4) Der Körper $C_{20}N_{36}H_{36}S_9$, ebenfalls unter den Zersetzungsproducten bei 170° C., geht, unter Abgabe von 3 At. Schwefel, in 2 At. $C_{10}N_{18}H_{18}S_3$ über.

5) Es entsteht aus der Ueberschwefelblausäure, unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff, ein Körper von der Formel $C_{21}N_{40}H_{40}S_6$, der jedoch, seines hohen Atomengewichts wegen, kein einfacher Körper zu seyn scheint, vielmehr wahrscheinlich ein Gemenge von dem Körper $C_3N_6H_6S$, den wir in dem Körper α angenommen haben, oder einem Zersetzungsproduct derselben mit dem Körper δ, da die beiden Körper doch nicht scharf von einander getrennt werden können, oder einem neuen Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist.

6) Die Schwefelblausäure erleidet ihre bekannte Umsetzung in Blausäure und Ueberschwefelblausäure, sodann ihre Zersetzung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak; zugleich entsteht wieder, aus der Verbindung des Ammoniaks mit einem anderen Theil Schwefelblausäure Schwefelcyanammonium. Auch kann man annehmen, daſs das Leucēnsulfid $C_6N_{10}H_{10}S_2$ wenigstens zum Theil aus der directen Zersetzung der Schwefelblausäure entstanden ist, indem sich 5 At. derselben in 1 At. $C_6N_{10}H_{10}S_2$ und 4 At. Schwefelkohlenstoff zerlegen.

1 At. Leucēnsulfid	$=C_6N_{10}H_{10}S_2$
4 At. Schwefelkohlenstoff	$=C_4S_8$
5 At. Schwefelblausäure	$=C_{10}N_{10}H_{10}S_{10}$.

D) Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 225° C.

Bei den folgenden Versuchen wurde, um die Zersetzungsproducte in einer einfacheren Anzahl, besonders um so wenig als möglich Zersetzungsproducte vom Phaiën- und Xuthënsulfid zu erhalten, die Ueberschwefelblausäure sehr rasch bis zur Temperatur von 225° C. erhitzt, und diese Temperatur längere Zeit constant erhalten.

Es entstehen hierbei wieder dieselben flüchtigen Zersetzungsproducte Schwefelkohlenstoff, Schwefelblausäure, Blausäure, so wie ganz geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist zusammengebacken und besitzt eine bräunlichgelbe Farbe.

Kocht man dieselbe mit Wasser, so erhält man eine klare Lösung, woraus sich nach dem Erkalten eine kleine Menge eines weifsen Körpers abscheidet, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Beim Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit, bis auf ein kleines Volumen, scheidet sich beim Erkalten ein weifser pulverförmiger Körper ab; dieser wurde von dem anhängenden Schwefelcyanammonium und der Schwefelblausäure wie die früheren, in Wasser leicht löslichen Körper getrennt.

Der in Wasser, nach mehrmaligem Auskochen nicht lösliche Rückstand wurde in der Kälte mit verdünntem Kali übergossen; es löste sich darin eine geringe Menge eines gelbbraunen Körpers auf, der auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken sich absetzte. Derselbe ist ein Zersetzungsproduct des Phaiën und Xuthënsulfids, wurde aber seiner geringen Menge wegen nicht untersucht.

Der in verdünntem Kali nicht lösliche Rückstand wurde nun mit kochender, etwas concentrirterer Kalilösung behandelt. Er löst sich darin, wenn das Kali im Ueberschufs vorhanden war, vollständig mit dunkelgelbbrauner Farbe auf. Die Lösung enthält Schwefelkalium,

unterschwefligsaures Kali, so wie den Körper $C_6N_{10}H_{10}S_2$ (Leucēnsulfid), von dem schon bereits bei den Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure bei 200° C. die Rede war. Auf Zusatz von verdünnten Säuren wird derselbe nebst Schwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Um ihn von dem zugleich mit niedergefallenen Schwefel zu trennen, kocht man den ausgewaschenen weifsen Niederschlag mit neutralem schwefelsaurem Natron. Die weifse Farbe des Niederschlags geht, in dem Maafse, als sich der Schwefel auflöst, in eine graulichweifse über. Wegen dieser Farbe erhielt dieser Körper den Namen *Leucēnsulfid*, abgeleitet von λευκὸς, graulichweifs.

Im trocknen Zustande besitzt das Leucēnsulfid eine graulichweifse Farbe, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auflöslich dagegen in kochendem Kali mit bräunlicher Farbe. Beim raschen Erhitzen liefert es die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der früheren Körper. Von verdünnten Säuren wird es nicht zersetzt.

I. 0,262 Grm. bei 100° C. getrocknet, lieferten 0,240 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser.

II. 0,394 Grm. gaben 0,359 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

III. 0,2245 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,364 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 22,36 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet		Gefunden.		
			I.	II.	III.
6 At. Kohlenstoff	= 450,72	25,17	25,04	24,84	
10 At. Stickstoff	= 875,00	48,87			
10 At. Wasserstoff	= 62,50	3,49	3,64	3,68	
2 At. Schwefel	= 402,31	22,47			22,36
Atomgewicht	=1790,53	100,00.			

Das Leucēnsulfid geht schwierig Verbindungen ein; aus diesem Grunde konnte das Atomengewicht desselben bis jetzt nicht bestimmt werden. Wahrscheinlich ist es jedoch, dafs das angenommene das richtige ist; hiernach wäre der Körper ein Sulfid eines Radicals $C_6N_{10}H_8$, und seine rationelle Formel wäre $C_6N_{10}H_8S+H_2S$.

Man kann nun annehmen, das Leucēnsulfid wäre aus dem noch etwas hypothetischen Körper $C_5N_8H_8S_2$, oder aus der Ueberschwefelblausäure entstanden, wie dieſs bereits oben angegeben wurde; wahrscheinlich ist beides zugleich richtig.

Was nun den in Wasser leicht löslichen Körper betrifft, den wir einstweilen mit ε bezeichnen wollen, so besitzt dieser dieselben allgemeinen Eigenschaften, wie die früheren.

I. 0,208 Grm. gaben 0,185 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

II. 0,300 Grm. lieferten 0,394 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen giebt dieſs:

Kohlenstoff	=24,21
Stickstoff	=53,51
Wasserstoff	= 4,16
Schwefel	=18,12
	100,00.

Auf diese Zahlen läſst sich nicht gut eine Formel berechnen, die damit am besten übereinstimmende ist: $C_{14}N_{27}H_{27}S_4$, die aber wenig Wahrscheinlichkeit hat; bei einer Vergleichung mit der Analyse des Körpers ε sieht man, dafs sie beinahe ganz übereinstimmen. Ich werde auf diesen Körper weiter unten wieder zurückkommen. So viel geht jedoch aus der Analyse hervor, dafs derselbe ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff ist.

Als Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 225° C. haben wir nun aufser den bereits früher schon angegebenen:

1) Die Zerlegung der Schwefelblausäure in Leucēnsulfid und Schwefelkohlenstoff, und
2) Die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure in Schwefel und Schwefelkohlenstoff und einen neuen Körper (?).

Ich komme nun nochmals auf die mit α, β, γ, δ, ε bezeichneten Körper zurück. Diese zeigen in ihrem äufseren Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit einander, so dafs man sie kaum von einander unterscheiden kann. Sie haben alle das mit einander gemein, dafs sie Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure sind, daraus entstanden, dafs sich von den Bestandtheilen derselben Schwefel, theils für sich, theils in Verbindung mit Kohlenstoff, als Schwefelkohlenstoff abgeschieden hat.

Es läfst sich nun leicht einsehen, dafs die Ueberschwefelblausäure auf diese Art eine grofse Anzahl neuer Körper liefern könne, welches aber die einzelnen Glieder dieser Kette sind, darüber konnte, ungeachtet aller Mühe, bei dieser Untersuchung nichts Bestimmtes ausgemittelt werden. Die Hauptschwierigkeit lag in der geringen Menge, in der diese Körper erhalten werden, so dafs man nur wenige Trennungsversuche vornehmen konnte.

Es scheint nun, dafs sich zwei verschiedene Reihen dieser Körper bilden. In der einen, zu welcher der hypothetische Körper $C_3N_6H_6S$ oder $C_6N_{12}H_{12}S_2$ gehört, stehen die Atome des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs und Wasserstoffs in dem Verhältnifs, wie 1 : 2 : 2. In der andern ist das Verhältnifs des Kohlenstoffs etwas gröfser, nähert sich aber dem Verhältnifs wie 1 : 2 : 2 immer mehr, und geht, wie wir später sehen werden, nach und nach in dieses über.

Ob zwar wir die einzelnen Glieder jeder dieser Rei-

hen nicht genau isoliren konnten, so können wir doch jede dieser Reihen durch eine allgemeine mathematische Formel ausdrücken.

Die der ersten Reihe ist $C_x N_{2x} H_{2x} S_{x-y}$; jedes Glied in dieser Reihe ist, wenn wir die Formel für x Atome Ueberschwefelblausäure mit $C_{2x} N_{2x} H_{2x} S_{3x}$ bezeichnen, aus letzterer entstanden, indem sich x At. Kohlenstoff mit $2x$ At. Schwefel zu x At. Schwefelkohlenstoff vereinigten, und y At. Schwefel im freien Zustande sich abschieden.

Die mathematische Formel der zweiten Reihe ist, wenn wir wieder die der Ueberschwefelblausäure mit $C_{2x} N_{2x} H_{2x} S_{3x}$ bezeichnen, $C_{2x-z} N_{2x} H_{2x} S_{(3x-2x-y)}$; y und z können hier, wie in der ersten Formel, innerhalb gewisser Gränzen jeden beliebigen Werth haben, jedoch so, dafs sie immer kleiner sind als x. Die zweite Formel geht nun in die erste über, sobald $z = x$ wird.

E. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 225° bis 300° C.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure auf 250° bis 260°, so erhält man wieder die allgemeinen flüchtigen Zersetzungsproducte: Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Blausäure; zugleich bemerkt man eine geringe Bildung von Ammoniak und Schwefelammonium, entstanden aus der Zersetzung der kleinen Menge Schwefelcyanammoniums, welches sich bei 170° bis 180° C. bildet. Es entstehen hierbei neue Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, die ich später unter den Zersetzungsproducten des Schwefelcyanammoniums bei 260° bis 270° C. abhandeln werde.

Steigert man die Temperatur bis auf 290° und 300° C., so erhält man, nebst einem neuen Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure, das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure, nämlich den Körper: $C_4 N_8 H_8$ (Poliēn).

Ich werde jedoch diese Körper, da sie ebenfalls beim Erhitzen des Schwefelcyanammoniums bis zu 300° C. sich bilden, und dort leichter erhalten werden, bei diesem genauer abhandeln.

Das Poliēn $C_4N_8H_8$, das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure, ist also entstanden, indem aller Schwefel mit der Hälfte des Kohlenstoffs zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte.

Wir haben nun in der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure folgende Glieder kennen gelernt:

$C_7N_8H_8S_6$, $C_6N_8H_8S_4$, $C_5N_8H_8S_2$, $C_6N_{10}H_{10}S_2$.

Wir können diese Reihe auch wieder durch eine algebraische Formel ausdrücken; sie ist, wenn man die Schwefelblausäure durch $C_{2x}N_{2x}H_{x2}S_{2x}$ ausdrückt,

$$= C_{2x-y}N_{2x}H_{2x}S_{2x-2y}.$$

In dieser Formel ist y immer kleiner als x. Für die Körper $C_7N_8H_8S_6$, $C_6N_8H_8S_4$, $C_5N_8H_8S_2$ hat x den Werth 4, und y nach einander die Werthe 1, 2, 3. Das Endglied entsteht, wenn $y=x$, also in unserem Falle $=4$ wird.

(Schluſs im nächsten Heft.)

XV. *Ueber die Manganerze, deren Krystallisation in die holoëdrische Abtheilung des rhombischen Krystallisations-Systems gehört;*

von A. Breithaupt.

Bereits im Jahre 1822 hatte ich gefunden, und ein Jahr später in der 2ten Ausgabe meiner vollständigen Charakteristik des Mineralsystem öffentlich ausgesprochen, dafs die Manganerze, die bis dahin *grauer Braunstein* oder *Graumanganerz* genannt worden, *dreierlei* seyen:

1) Das *Weichmanganerz* (was man späterhin *Pyrolusit*) hauptsächlich aus Mangansuperoxyd $\dot{M}n$ bestehend;
2) das *Glanzmanganerz*, was man späterhin *Manganit* benannt hat, Manganoxydhydrat, $\dot{M}n\dot{H}$, und
3) das *lichte Graumanganerz*, was man in allen neueren Mineralogien gänzlich übersehen hat oder übersehen wollte.

Seitdem kam noch von Philipps der *Varvizit* als ein *vierter* derartiger Körper hinzu. — Es war das Vornehmen einer Varietät des letzteren, welche mich seit zwei Jahren zu einer wiederholten gröfseren Untersuchung aller dieser Manganoxyd-Mineralien führte. Ich hatte nämlich einen Varvizit rein spaltbar und sein Prisma bei völlig genügenden Messungen $=80° 24'$ gefunden, also nur um $0° 4'$ verschieden von dem des Glanzmanganerzes. Seitdem habe ich so merkwürdige Resultate über die Natur der in Rede stehenden Dinge erhalten, dafs ich früherhin nicht ohne Bedenken damit hervorgetreten seyn würde. Nun ich alles nochmals wohl in Erwägung gezogen, auch deshalb eine Reise gemacht, um das Vorkommen der Manganerze auf ihren Fundstätten selbst zu

beobachten, bin ich um die Aufnahme dieser Abhandlung unbesorgt.

Die hier zu betrachtenden rhombisch-prismatischen Manganerze erscheinen in der Regel von schwarzer Farbe, selbst die Farbe des frischen Manganits ist schwarz, nicht grau, obwohl es häufig Graumanganerz genannt wird. Das einzige wahrhaft und zugleich sehr *lichte Graumanganerz* [1]) ist gerade das, welches bisher nicht weiter beachtet worden, und für welches ich nun den Namen Polianit (*Polianites manganicus*), von πολιανος, grau, gebrauche.

I. Manganit geht in Varvizit und Weichmanganerz über.

So lange der *Manganit* noch frisch und unverändert ist, giebt er ein braunes Pulver, und hat das specifische Gewicht 4,2 bis 4,3. Sobald er aber schwarzen Strich zeigt, sinkt seine Härte und steigt sein Gewicht, und wird somit *Varvizit*. Er nimmt dann die Gewichte 4,495, 4,560, 4,666, wie ich bei Abänderungen von Ihlefeld am Harze und von Ilmenau in Thüringen gefunden. Eine Varietät von 4,797 Gewicht nahm ich schon für *Weichmanganerz*, weil daraus nur 2 Proc. Wasser auszutreiben waren. Turner fand 4,531 den Varvizit von Warwick, und Duflos 4,623 den vom Harze.

An den bekannten Manganitkrystallen von Ihlefeld am Harze findet man ganz gewöhnlich, dafs, wenn das freie Ende seine in der Charakteristik ihm angewiesene Härte hat und braunen Strich giebt, doch das aufgewachsene Ende schon weich ist und schwarzen Strich giebt. Ueberhaupt zeigt sich, *dafs viele Zerstörungen und Umwandlungen* krystallisirter Mineralien, vorzüglich aber die der Manganerze *von den Saalbändern der Gänge aus begonnen* haben. Der Varvizit von Ihlefeld, welcher in skalenoëdrischen Afterkrystallen (von denen je einer aus hunderten prismatischer Krystalle besteht, die

1) Meine Char. des Mineralsystems, 3. Aufl. S. 231.

sich in divergenter Lage befinden) erscheint, und der gewifs nichts anders als Manganit war, zeigt dasselbe Verhalten, denn die Spitzen der Skalenoëder besitzen zuweilen noch Kuppen von durchsichtigem Kalkspath, welche die Varvizit-Afterkrystalle gleichsam suppliren. Es haben also die letzteren ihre Skalenoëder nicht dem kohlensauren Manganoxydul, wie man früher annehmen wollte, sondern dem Kalkspath entliehen. Was also erst Kalkspath war, wurde späterhin Manganit, und dieser, immer noch mit Beibehaltung der Form, wurde in Varvizit umgewandelt.

Mit dem Zunehmen des specifischen Gewichts ist die Abnahme des Wassergehaltes verbunden, und während der Manganit ein Manganoxydhydrat, $\dot{\ddot{M}}\dot{H}$, und 10 Proc. Wasser giebt, so ist in den sogenannten Varviziten dieser Wassergehalt allemal vermindert, und dabei äufserst schwankend. Die eben beschriebenen Afterkrystalle hat man auch, wiewohl kleiner, von Ilmenau, aber sie geben nur 2 Proc. Wasser aus, während die Ihlefelder, nach Duflos, 5 Proc. geben. Gewifs würden auch im Sauerstoffgehalte der Varvizite bedeutende Schwankungen wahrzunehmen seyn, wenn man hierüber zahlreiche Untersuchungen anstellen wollte.

Bei weitem das meiste Weichmanganerz des Thüringer Waldes, die Abänderungen von Oehrenstock, von Elgersburg etc., zum Theil noch in schönen und glänzenden Krystallen, war, diesen Krystallen zufolge, Manganit; denn die Prismen haben die Winkel 80° 24′ bis 80° 26′. Der frische Manganit aber hat 80° 20′. Ich merke dieſs nur von ganz genauen Beobachtungen an, denn in vielen Fällen habe ich solche nicht machen können, und mich selbst bei einer gröfseren Differenz überzeugt gehalten, dafs vieles Weichmanganerz nichts anderes als Manganit gewesen seyn könne. Es ist ferner wohl bemerkenswerth, dafs während der, selten zu Varvizit, meist zu Weichmanganerz zerstörte Manganit in

Thüringen in so grofser Menge (jährlich wohl an 20000 Centner) ausgebeutet wird, der *frische* Manganit dort meines Wissens noch gar nicht gefunden worden ist. Das aus Manganit entstandene thüringische Weichmanganerz hat die specifischen Gewichte 4,808, 4,819, 4,885. — Auch in dem Königreiche Sachsen kenne ich keinen einzigen Fundort von Manganit, obgleich die neuesten Mineralogien immer noch dergleichen angeben. Auf einen andern Theil des thüringischen Weichmanganerzes, vom Manganit nicht abstammend, komme ich unten. Hier sey nur noch die Bemerkung erlaubt, dafs die Abänderungen des Varvizits und Weichmanganerzes, welche nadelförmig ausgebildet oder langstänglich zusammengesetzt sind, vorzugsweise vom Manganit abstammen. Man wird sich in dieser Beziehung beim Krystallmessen selten täuschen.

Uebrigens ist das Weichmanganerz nicht die alleinige Pseudomorphose vom Manganit. Man hat ferner der Form nach wohl erhaltene Krystalle desselben, die nur aus dichtem Wad bestehen, sodann wieder dergleichen Prismen, welche wenigstens noch den Totalhabitus haben, und nun aus brachytypem Manganerz (Braunit) bestehen, ja auch wohl aus Schwarzmanganerz (Hausmannit). Hr. Bergmeister Credener zu Gotha besitzt Skalenoëder, welche wieder ganz in erster Form Kalkspathnatur verrathen, jetzt aber aus einem Gemenge von Hartmanganerz und Schwarzmanganerz bestehen. Mit den Manganerzen, und namentlich mit dem Weichmanganerze, kommen endlich nicht selten auch Pseudomorphosen vor, welche jetzt Quarz sind, und früher Kalkspathkrystalle ($-\frac{1}{2}R$; ∞R) oder Flufsspath (H) waren. Aus allen diesen Thatsachen geht sattsam hervor, dafs und wie vielfach Umwandlungen auf den Manganerzgängen vorgegangen seyn müssen. Rechnet man hinzu, dafs auf den nämlichen Gängen sehr oft Rotheisenerz und Brauneisenerz mit vorkommen, die ebenfalls reich an Pseudomorphosen sind, so mufs man wirklich über die

Revolutionen auf solchen Lagerstätten in Staunen gerathen.

II. Polianit in Weichmanganerz übergehend.

Den durch seinen metallischen Glanz und seine lichte stahlgraue Farbe sich sehr auszeichnenden *Polianit*, oder das *lichte Graumanganerz*, habe ich erst neuerlich am Reflexionsgoniometer messen können; früher war er nur mit dem Handgoniometer bestimmt worden. Als Mittel der Messungen an frischen Stücken nahm ich den Winkel von 92° 52′ an, will mir aber bei besseren Spaltungsprismen, als die meinigen waren, gern eine Correction von vielleicht 15′, ja wohl 20′ gefallen lassen. Namentlich dürfte dieser stumpfe Winkel etwas gröfser seyn. Eben so selten sind Spaltungsflächen spiegelnd, als äufsere Krystallflächen ohne Längenkerbung. Von lateralen Flächen existiren noch $\infty P\breve{\infty}$; $\infty P\bar{\infty}$; und zwei verticale Prismen aus der makrodiagonalen Reihe. Von einem Doma zur Brachydiagonalen fand ich die Neigung der Flächen 118° mit dem Anlegegoniometer. Die Basis ist eine häufig vorkommende Gestalt. Die Spaltungsflächen sind oftmals vertical gestreift. Die Krystalle sind gewöhnlich kurze, selten lange Prismen. In den derben Partien ebenfalls häufiger körnig, seltener stänglich zusammengesetzt. Diefs Mineral ist ferner durch seine hohe Härte ausgezeichnet, die sogar bis ganz nahe an die des Quarzes reicht, und weshalb er mit dem Stahle leicht Funken giebt. Sein specifisches Gewicht fand ich 4,838, 4,853, 4,859, 4,869 und 4,880 in verschiedenen Abänderungen und Stücken. Es war der Polianit von der Prokopzeche bei Platten in Böhmen, welcher mich zuerst auf die Erkennung der Eigenthümlichkeit dieses Minerals führte [1]). Im vorigen Jahre nun kam dasselbe Mineral auf der Grube Maria Theresia am Hirschberge

1) Zweite Ausgabe meiner vollständ. Charakteristik des Mineralsystems, S. 103 und 241.

bei Platten in Böhmen vor; und wahrscheinlich ist es auch dieselbe Grube, welche sonst Prokop hiefs und von der gegenwärtig Niemand mehr etwas wissen wollte.

Aufser diesem Fundorte führe ich noch alle anderen mir bekannten hier an, da solche wenig oder nicht zur Kenntnifs Anderer gekommen sind. Im Königreiche Sachsen am schönsten von Adam Heber zu Schneeberg, auf traubigen und nierenförmigen Partien des Leptonemerzes und selbst dergleichen Partien bildend mit stark durchscheinenden Quarz; vom Tannebaum-Stolle am Steinbache bei Johann Georgenstadt; ferner von der Spitzleite bei Schneeberg in kleinen Drüschen in und auf Hartmanganerz; vom Hirsch bei Geyer mit und auf Hartmanganerz, mit körnigem Quarze, Brauneisenerz etc.; man hat mir noch die Grube Gottes Gnade am Schimmel bei Johann Georgenstadt angegeben. — Von der eisernen Haardt im Revier Siegen in Preufsen kenne ich ein deutliches Vorkommen auf Hartmanganerz, nachgewiesen in der Sammlung des Hrn. Sack in Halle. Endlich sah ich noch im September dieses Jahres bei dem Kammerherrn Freih. von Grofs zu Weimar eine Abänderung mit Hartmanganerz aus dem Herzogthume Gotha.

Ueber die chemische Beschaffenheit des Polianits erhalten wir genügenden Aufschlufs durch folgende Abhandlung, die Hrn. Prof. Plattner zum Verfasser hat.

Chemische Untersuchung des Polianits (lichten Graumanganerzes) von der Maria Theresiazeche bei Platten in Böhmen.

Im Glaskölbchen erhitzt, giebt der Polianit sehr wenig Wasser aus. In der Löthrohrflamme zeigt er sich unschmelzbar, nimmt aber eine braune Farbe an. Zu den Flüssen verhält er sich wie Manganoxyd; in einer davon gesättigten Boraxglasperle kann indessen bei der Behandlung derselben im Reductionsfeuer ein sehr geringer Gehalt an Eisenoxyd aufgefunden werden.

In

In Chlorwasserstoffsäure löst er sich mit starker Chlorentwicklung, bis auf einen sehr geringen Rückstand von eingemengtem Quarz, vollkommen auf.

3,151 Grm. des fein gepülverten Minerals wurden in einer kleinen gewogenen Glasretorte, deren Hals mit einer kleinen, ebenfalls gewogenen Chlorcalciumröhre zur Aufnahme des Wassers verbunden worden war, über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so lange erhitzt, bis sich alles Wasser, so wie auch ein grofser Theil des Sauerstoffs aus der angewandten Menge des Minerals entfernt hatte.

Von dem in der Glasretorte geglühten Pulver wurde, nachdem dessen Gewicht bestimmt worden war, eine genau abgewogene Menge (2,742 Grm.) in einem tarirten Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so lange stark geglüht, bis das Pulver beim Erkalten eine braune Farbe annahm, und bei wiederholtem starken Glühen an seinem Gewichte nichts mehr verlor. Das nun in Manganoxydoxydul umgeänderte Pulver wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung von einem geringen Rückstande an eingemengt gewesenem Quarz abfiltrirt, und auf noch andere Nebenbestandtheile untersucht; wobei durch Ammoniak ein geringer Niederschlag entstand, welcher nach der Filtration sogleich auf dem Filtrum wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde. Als durch Erhitzen der zuletzt erhaltenen, in einem kleinen Becherglase gesammelten Auflösung das noch vorhandene Manganchlorid vollständig in Chlorür umgeändert war, wurde wieder mit Ammoniak im Ueberschufs gefällt, der Niederschlag abermals auf das Filtrum gebracht und noch ein Mal auf die angegebene Weise behandelt, wobei zuletzt ein sehr geringer Niederschlag entstand, welcher sich nach der Gewichtsbestimmung bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde zu erkennen gab.

Nachdem die in obigen 2,742 Grm. quantitativ be-

stimmten Bestandtheile an Manganoxydoxydul, Quarz, Eisenoxyd und Thonerde auf die zur Analyse verwendete Menge an 3,151 Grm. berechnet waren, und der mit Hinzufügung des Wassergehalts entstandene Verlust für ausgetriebenen Sauerstoff angenommen wurde, ergaben sich für den Polianit folgende Bestandtheile:

		In 100 Theilen.
Manganoxydoxydul	2,75000 Grm.	=87,274 Th.
Sauerstoff	0,38162 -	=12,111 -
Quarz (eingemengt)	0,00417 -	= 0,132 -
Eisenoxyd und Thonerde	0,00521 -	= 0,165 -
Wasser	0,01000 -	= 0,318 -
	3,151	100.

Da nun 87,274 Th. Manganoxydoxydul 12,140 Th. Sauerstoff bedürfen, um sich in Mangansuperoxyd zu verwandeln, und diese Menge an Sauerstoff mit der sich bei der Analyse durch den Verlust ergebenen Menge sehr genau übereinstimmt, so geht daraus hervor, dafs der Polianit aus

Mangansuperoxyd, $\dot{M}n$,

besteht.

Vergleicht man die aufgefundenen Bestandtheile mit denen, welche von anderen, hauptsächlich aus Mangansuperoxyd bestehenden Mineralien gefunden worden sind, so findet man, dafs letztere neben wenig erdigen, unwesentlichen Bestandtheilen, über 1 Proc. Wasser enthalten; *und es dürfte sonach der Polianit als das bis jetzt am reinsten in der Natur vorgekommene Mangansuperoxyd zu betrachten seyn.*

Karl Friedr. Plattner.

Als ich die Grube Maria Theresia bei Platten befuhr, fand ich viel Weichmanganerz und wenig Polianit vor, das Weichmanganerz in der Krystallisation des Polianits, oder, wenn man will, in der Krystallisation, wel-

che bisher als für ersteres eigenthümlich angesehen worden. Bald auch fand ich Polianit und Weichmanganerz in denselben Stücken zusammen. Wo der Polanit auftrat, da war der ihn begleitende Quarz klar und fest, wo hingegen das Weichmanganerz allein erschien, zeigte der dasselbe begleitende Quarz jene trübe, lockere und selbst mürbe Beschaffenheit, welche der gemeine Quarz dann bekommt, wenn er gebrannt worden. Bei denjenigen Stücken, wo diese beiden Manganerze zusammensitzen, wiederholte sich ferner die oben bemerkte Erscheinung, dafs von den Saalbändern aus nach dem Innern der Krystalldrusen zu *die Umänderung* stattgefunden habe, hier nämlich *die des Polianits in Weichmanganerz.* Ja, ich besitze zwei Stücke, wo *ein und dieselben Individuen*, die in der Druse noch mit dem Stahle stark Funken gebende Polianitkrystalle sind, nach den Saalbändern hin in mit dem Fingernagel zerreibliches, die Finger beschmutzendes Weichmanganerz übergehen. Uebrigens haben *dieses Weichmanganerz und der Polianit ganz gleiche Ausbildung der Krystalle, gleiche Gruppirung, Gröfse etc. derselben;* ferner zeigen die derben Massen beider die gleiche körnige oder kurzstängliche Zusammensetzung. Nur haben die Krystalle des Weichmanganerzes das Prisma etwas stärker geschoben, Schwankungen zwischen 93° und 93¾°. Auch ist an ihnen die brachydiagonale Spaltungsrichtung verhältnifsmäfsig leicht zu erhalten; ja manche Individuen erscheinen hiernach gleichsam ein wenig aufgeblättert.

Von nicht wenigen anderen Fundorten kenne ich dieselben Krystalle und zusammengesetzten Parthien des in Weichmanganerz umgewandelten Polianits: in Sachsen, und zwar in der Gegend von Johann Georgenstadt von Gottes Gnade am Schimmel; von Friedrich August-Stolln im Auersberger Grund bei Sosa; auf dem Baumann-Stolln und Abraham Maasen am Riesenberge; ferner in der Ge-

gend von Schwarzenberg von Treue Freundschaft bei Langeberg, und von Meyers Fundgrube im Tännigt bei Schwarzbach; — von Presnitz in Böhmen; — von Steben im fränkischen Baiern; — von Arme Hülfe zu Ullerseuth im reussischen Voigtlande; — von Bollenbach bei Herdorf in Siegen in Preufsen; — von Antonio Pereira in Brasilien. Zwar nicht in Krystallen, aber in grobkörnig-derben Parthien, wo jedes einzelne Korn wieder mit lateral gestreiften, zuweilen auch geknickten Spaltungsflächen erscheint, kommt ebenfalls aus Polianit entstandenes Weichmanganerz zu Elgersburg bei Gotha häufig vor, zuweilen zugleich mit solchem, das aus Manganit entstanden ist, dieses neuer als jenes, dieses auf jenem sitzend.

III. Folgerungen aus dem Vorigen und Bemerkungen.

Die wichtigste Folgerung aus den Untersuchungen ist, *dafs das Weichmanganerz oder der Pyrolusit kein Mineral im mineralogisch bestimmbaren Zustande, sondern ein aus zwei unzweifelhaft selbstständigen Mineralien, aus Manganit und Polianit, durch Zerstörung derselben entstandener Körper sey.* Es besteht zwar derselbe hauptsächlich aus Mangansuperoxyd, allein über 1 Procent Wasser findet sich wenigstens in dem Weichmanganerze. Varvizit aber ist, wie wir oben gesehen, ein mittlerer Zustand der Zerstörung zwischen Manganit und Weichmanganerz. Das einzige Bedenken was Anderen vielleicht gegen den neuen Ausspruch beigeht, ist der oft noch gut erhaltene Glanz und die Spaltbarkeit des Weichmanganerzes, wonach man doch an die Selbstständigkeit desselben zu glauben versucht werden könnte.

Hiergegen führe ich zweierlei an. Erstens, betrachtet man Glanz, Spaltbarkeit und überhaupt Frischheit des Manganits und Polianits vergleichend mit denselben Kennzeichen des Weichmanganerzes, so steht dieses hierin jenen allemal und oft bedeutend noch. Viele Prismen

des Weichmanganerzes sind übrigens im Innern, wenn man sie zerbricht, und in den Richtungen, in denen sie keine Spaltbarkeit besitzen, nicht selten schon ganz matt, während Manganit und Polianit auch auf dem dichten Bruche deutlichen Glanz besitzen. Zweitens denke man an die Felsite, die oft zerstört sind, und doch noch lebhaften Glanz auf Spaltungsflächen und deutliche Spaltbarkeit behalten haben.

Es ist in den meisten Fällen leicht, das Weichmanganerz, welches aus Manganit, von dem, welches aus Polianit entstanden ist, zu unterscheiden, wenn man Spaltungsprismen erhalten kann; denn es bleibt dann doch noch ein Unterschied von wenigstens 6°. Der stumpfe Winkel des primären Prisma beträgt ja am *Polianit* 92° 52′, wird aber durch die Zerstörung etwas gröfser; der Winkel am Manganit hingegen 99° 40′, dieser wird durch die Zerstörung etwas kleiner.

Vielleicht darf man auch jetzt schon es wagen, die Umwandlung selbst zu erklären. Die des Polianits in Weichmanganerz auf Gängen, deren Entstehung mit der Bildung eruptiver Gebirgsarten unmittelbar zusammenhängt, hat vielleicht seinen Grund darin, dafs die Lagerstätte, auf welcher das Manganerz gebildet war, eine Glühung erfahren hat, durch welche ein Theil des Sauerstoffs aus dem Erze getrieben und wodurch dieses zerstört worden. Dafür spricht die Art des Mitvorkommens des etwas älteren Quarzes, der durchscheinend und überhaupt von frischem Ansehen an denjenigen Stellen der Lagerstätte ist, wo Polianit allein vorkommt, hingegen ganz das Ansehen erfahrener Brennung an anderen Stellen besitzt, wo er blofs das vom Polianit abstammende Weichmanganerz begleitet. Auf der Grube Maria Theresia fürchtet man auch diesen Quarz nicht. Um selbst noch darin sitzende kleine Parthien des Weichmanganerzes zu benutzen, läfst man den Quarz in Blöcken einige Monate am Tage liegen, worauf er von selbst etwas

zerfällt, sehr leicht zu zerkleinern, und im Poch- und Waschwerke ganz bequem zu behandeln und auszuscheiden ist. Wäre unter gleichen Umständen der Quarz ein frischer fester, so würde die Aufbereitung wohl nicht lohnen.

Man kann sich auch den Fall als möglich denken, dafs in den Augenblicken der Bildung des Polianits die Gangwände noch so heifs waren, dafs die anschliefsenden Individuen gleich wieder etwas Sauerstoff abgaben. Auf diese Weise liefse sich nicht allein, und namentlich das oben beschriebene Zusammenkommen des Polianits mit dem Weichmanganerze, sondern auch das des Manganits mit dem aus diesem entstandenen Weichmanganerze erklären. — Der Polianit, welcher eine Glühung erfahren hat, auch wohl der Manganit, welcher eine gleiche Alteration mit jenem theilt, zogen späterhin Sauerstoff — wenn auch nicht bis zur vollkommenen Sättigung des Superoxyds — wieder an, nahmen auch wohl etwas Wasser mit an, und befanden sich dann in dem Zustande, in welchem wir das Weichmanganerz kennen. Es affirmiren sogar gewisse Erfahrungen hiermit, welche wohl ziemlich auf allen Weichmanganerz-Gruben dieselben sind. Auf diesen hat man in der Regel mit Mangel an guten Wettern (guter Grubenluft) zu kämpfen, der Sauerstoff der Wetter wird, besonders auffallend bei einem so eben gemachten starken neuen Anbruch, absorbirt und die Grubenlichter brennen nicht. Diefs Verhalten ist z. B. in den Weichmanganerzgruben von Elgersburg bei Gotha ein bekanntes; in denen von Langeberg bei Schwarzenberg habe ich es im Jahre 1818 selbst erfahren, und es war mir diese Erscheinung damals um so merkwürdiger, als der Anbruch gerade desjenigen Erzes den Sauerstoff verschluckt, aus dem man in den Laboratorien den Sauerstoff darstellt. Aus diesem Verhalten geht wohl unzweifelhaft hervor, dafs sich das zerstörte Erz auf seiner Lagerstätte doch nicht voll-

kommen bis zu einem Mangansuperoxyde verändern konnte. Hieher gehört auch wohl das Verfahren von Lampadius, der ein und dieselbe Quantität Weichmanganerz Jahre lang, zur Darstellung des Sauerstoffs, benutzte, und behauptete, dafs das ausgeglühte Erz nur an einem luftigen Ort noch nicht ein volles Jahr lang aufbewahrt werden dürfe, um sich selbst wieder den verlornen Sauerstoff anzuziehen, und er bewies die Richtigkeit dieses Ausspruchs oft genug.

Wohl mag die gewonnene Ansicht, dafs das *Weichmanganerz nur ein zerstörter Körper* und nicht mehr eine Specie in dem Mineralsysteme sey, für manchen Mineralogen Inconvenienzen haben; es ergeben sich dafür auch neue Vortheile aus der neuen Ansicht. So läfst sich nun der mineralogische Charakter der Ordnung der Erze oder oxydischen Mineralien viel einfacher fassen, als es früher möglich war. Es lassen sich nun die Collisionen mit den Glanzen leichter vermeiden. — Ferner enthielt der frühere wissenschaftliche Stand der Kenntnisse von den Manganerzen Widersprüche, die nun weggeräumt sind. Denn während sich bei Eisen das Oxyd härter als das Oxydoxydul zeigt, und das Oxydhydrat wieder viel weicher als das Oxyd, so hatte man zeither in dem Weichmanganerze, welches, wenn es auch nur hauptsächlich aus Mangansuperoxyd bestand, doch schon für reines Mangansuperoxyd formulirt und angenommen worden ist, einen Körper, der viel weicher als das Oxyd, der Braunit, $\ddot{M}n$, ja auch noch weicher als das Oxydoxydul, das Schwarzmanganerz, $\dot{M}n + \ddot{M}n$, ist. Sogar der Manganit, das Oxydhydrat, $\ddot{M}n\dot{H}$, war härter als das Superoxyd, während mir sonst kein Fall bekannt ist, dafs eine reine Mineralsubstanz weicher als ihr Hydrat sey. Nun aber sind keine Widersprüche der Art mehr vorhanden, denn von den drei Körpern: Schwarzmanganerz, Braunit und Polianit (dieser als ächtes $\ddot{M}n$), ist

der mindest oxydirte, zugleich der mindest harte, und der höchst oxydirte wieder der härteste. Eben so steht der Manganit, das Hydrat des Braunits, diesem in der Härte bedeutend nach.

Am zufriedensten können die Techniker damit seyn, dafs die Natur den meisten Polianit und Manganit selbst wieder zerstört und zu Weichmanganerz umgewandelt hat, denn es befindet sich dasselbe in demjenigen Zustande, welcher für die meisten Gebrauchsarten der geeignetste ist. Für solche giebt man dem aus Polianit entstandenen Weichmanganerze den Vorzug vor allen anderen Manganerzen; dann folgt erst das aus Manganit entstandene Weichmanganerz etc. etc.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne dem Hrn. Bergmeister Credener zu Gotha und dem Hrn. Bergwerksbesitzer Schlosser zu Platten meinen besten Dank auch öffentlich dafür auszusprechen, mich zum Behufe meiner Untersuchungen, deren Resultate hiermit vorliegen, so reichlich und freigebig unterstützt zu haben.

Freiberg, am 1. November 1843.

XVI. *Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von Heinrich Rose.*

Vor längerer Zeit (im Jahre 1834) machte ich eine Abhandlung über das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak bekannt [1]), in welcher ich zeigte, dafs sich dasselbe in seiner Auflösung in Wasser wesentlich von dem schwefelsauren Ammoniumoxyde unterscheide.

Es war mir damals bei den verschiedenen Bereitungen nicht immer geglückt, die Verbindung von ganz derselben Zusammensetzung, und namentlich immer frei von überschüssiger Schwefelsäure zu erhalten. In vier mitgetheilten Analysen schwankte der Gehalt der gefundenen Schwefelsäure zwischen 69,59 bis 73,84 Procent; der Ammoniakgehalt wurde bei einer Analyse zu 29,29 Proc. bestimmt. Ich zog aus diesen Untersuchungen den Schlufs, dafs die Verbindung aus einem Atom Schwefelsäure, verbunden mit einem Atom Ammoniak bestände, welche im Hundert, der Berechnung nach, aus 70,03 Th. Schwefelsäure und 29,97 Th. Ammoniak zusammengesetzt ist, und nahm an, dafs der Ueberschufs der Schwefelsäure von ungefähr 3 Proc., welchen ich bei zwei Analysen gefunden hatte, von freier Schwefelsäuse herrühre, deren Gegenwart schwer zu vermeiden ist, indem das Ammoniak mit der wasserfreien Schwefelsäure auch eine saure Verbindung bildet, welche bei der Bereitung der neutralen so von derselben umhüllt wird, dafs das hinzugeleitete Ammoniakgas schwer zu derselben dringen und sie in die neutrale Verbindung verwandeln könne.

Ich habe mich später oft noch mit diesem Gegenstande beschäftigt, und nach einigen Jahren (1839 und

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 81.

1840) noch zwei Abhandlungen über denselben Gegenstand bekannt gemacht. In der ersteren [1]) zeigte ich, dafs man aus einer Verbindung von Ammoniak mit wasserfreier Schwefelsäure, auch wenn sie einen bedeutenden Ueberschufs von letzterer enthält, leicht eine neutrale Verbindung in schönen und grofsen Krystallen erzeugen kann, wenn man sie in Wasser auflöst und die Auflösung mit kohlensaurer Baryterde behandelt. Nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde erhält man aus der filtrirten Auflösung durch vorsichtiges Abdampfen bei gelinder Temperatur, oder besser im luftleeren Raume, die Krystalle des neutralen wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks.

In der zweiten Abhandlung [2]) zeigte ich, dafs die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sich in manchen Stücken wesentlich von der Verbindung unterscheide, welche unmittelbar durch Sättigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Ammoniak erhalten wird, obgleich beide dieselbe Zusammensetzung haben. Ich stellte von letzterer neue Quantitäten von grofser Reinheit dar, und fand in derselben einen Gehalt von 70,04 Schwefelsäure, während die Krystalle bei zwei Analysen 70,00, und 70,29 Proc. Schwefelsäure gaben. Ich zeigte, dafs die Auflösung der krystallisirten Verbindung die Auflösungen der Baryterde- und Bleioxydsalze nicht trübt, selbst wenn sie auch sehr lange damit in Berührung gelassen wird; auch selbst nicht bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, in welchem Falle indessen nach ungefähr 12 Stunden eine geringe Fällung von schwefelsaurer Baryterde sich zeigt, was bei Abwesenheit von freier Chlorwasserstoffsäure nicht der Fall ist. — Die Auflösung der vollkommen reinen Modification des schwefelsauren Ammoniaks hingegen, welche unmittelbar durch Sättigung des Ammoniaks mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLVII S. 471.
2) Ebendaselbst, Bd. XLIX S 183.

wird, und welche keine krystallinische Structur, auch nicht unter dem Mikroskope, zeigt, trübt die Auflösung der Baryterdesalze schwach, und es scheidet sich nicht sogleich die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde aus, sondern selbst nach Monaten und länger ist diese Ausscheidung noch lange nicht vollständig erfolgt.

Ich machte ferner darauf aufmerksam, dafs sich die Auflösungen beider Verbindungen noch in anderer Hinsicht von einander unterschieden, und bewies durch Versuche, dafs man durchaus nicht annehmen könnte, dafs die Fällung von schwefelsaurer Baryterde in der Auflösung der einen durch Hinzufügung einer Baryterdeauflösung von beigemengter Schwefelsäure herrühren könne.

Um beide Verbindungen von einander zu unterscheiden, nannte ich vorläufig die nicht krystallinische Verbindung *Sulphat-Ammon*, die krystallisirte aber *Parasulphat-Ammon*.

Ich beschrieb ferner noch ein anderes Salz, das man als eine Verbindung von einem Atom Sulphat-Ammon mit einem Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd ansehen kann, und welches in der Mutterlauge enthalten ist, aus welchem sich das Parasulphat-Ammon durch Krystallisation ausgeschieden hat.

Hr. Jacquelain hat in neuerer Zeit [1]) Einwendungen gegen die Richtigkeit meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Aber indem er nur die Untersuchungen in meiner ersten, vor zehn Jahren erschienenen Abhandlung über das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak kritisirt, läfst er die ganz unberücksichtigt, welche in den später erschienenen Aufsätzen enthalten sind, was um so auffallender erscheinen mufs, als wenigstens der eine derselben wörtlich in's Französische übertragen worden ist [2]).

1) *Annales de chimie et de physiques, III Série, T. VIII p.* 293.
2) *Item, T. LXXV p.* 388.

Hr. Jacquelain macht zuerst auf die mangelhafte Uebereinstimmung hinsichtlich des Gehalts der Schwefelsäure in den vier von mir angestellten Analysen des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks aufmerksam. Zwei davon, die mit reinem Salze angestellt worden waren, gaben 70,75 und 69,59 Proc. Schwefelsäure, welcher Unterschied von den verschiedenen Methoden herrührte, die bei der Untersuchung angewandt worden waren; zwei andere, die, wie ich anführte, mit minder reinem, etwas freie Säure enthaltendem Salze angestellt worden waren, gaben 73,30 und 69,84 Proc. Schwefelsäure. Bei der fünften Analyse erhielt ich 29,29 Proc. Ammoniak. Hr. Jacquelain meint, dafs diese Bestimmung in sofern nicht von Gewicht wäre, als nicht angeführt worden wäre, von welcher Reinheit die Substanz gewesen ist, die zur Untersuchung diente; in der Abhandlung indessen ist bemerkt worden, dafs dazu vom reinen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak genommen wurde.

Hr. Jacquelain ist der Meinung, dafs das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak, das ich, der Kürze wegen, hier immer Sulphat-Ammon nennen will, sehr viel Ammoniakgas wie andere pulverförmige Körper condensiren könne, und ist geneigt einen Theil des Ammoniaks, den ich bei meiner Untersuchung gefunden hatte, diesem Umstande zuzuschreiben. Nach ihm ist nämlich die Zusammensetzung der Verbindung nicht $\dot{N}H^3 + \ddot{S}$, sondern $3\dot{N}H^3 + 4\ddot{S}$, so dafs also $\frac{1}{4}$tel des Ammoniaks, das ich gefunden hatte, nicht chemisch mit der wasserfreien Schwefelsäure verbunden gewesen wäre. Die Art und Weise, wie Hr. Jacquelain die Substanz darstellt, ist eine andere als die meinige, und die von ihm dargestellte Verbindung von andern Eigenschaften, als die von mir beschriebene. Er schmilzt nämlich die erhaltene pulverförmige Verbindung, während er in die schmelzende Masse einen Strom von Ammoniakgas leitet. Er

erhält auf diese Weise eine feste, weifse krystallinische Masse, die sich an der Luft nicht verändert, im Wasser unter Kälteerzeugung löslich ist, und deren Auflösung nicht die Chlorbaryumauflösung trübt, wenn dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Aus der Auflösung erhielt er durch Abdampfung im luftleeren Raume ein Salz in sehr regelmäfsigen Krystallen. Er glaubt, dafs das von mir dargestellte pulverförmige Sulphat-Ammon diese Verbindung sey, wenn es gänzlich von dem Ammoniak befreit worden ist, welches es bei seiner Bereitung condensirt hat, und dafs es daher kein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Product sey. Durch die Behandlung im luftleeren Raume verliert es, nach ihm, einen Theil dieses Ammoniaks, aber die ganze Menge desselben soll erst bei einer Temperatur von 100° C. fortgehen, worauf es dann eben so zusammengesetzt seyn soll, wie die von ihm dargestellte krystallisirte Verbindung.

Dieſs ist indessen nicht der Fall. Auch ich habe das von mir dargestellte Sulphat-Ammon vor der Analyse so lange im Wasserbade bei der Temperatur des kochenden Wassers erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor, wie ich in meiner Abhandlung bemerkte, dadurch etwas mehr als 2 Proc. an Gewicht; die eben so gut auch von absorbirter Feuchtigkeit herrühren konnten, wenn das Sulphat-Ammon einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, um die geringe Menge des condensirten Ammoniaks durch die Luft austreiben zu lassen. Hr. Jacquelain übertreibt offenbar die Fähigkeit poröser und pulverförmiger Körper Gasarten zu condensiren. Man hat ein sehr einfaches Mittel, um zu erfahren, ob ein Körper Ammoniakgas absorbirt habe, ohne sich damit chemisch nach bestimmten einfachen Verhältnissen zu verbinden. Er zeigt alsdann den charakteristischen Geruch des Ammoniaks. Dieſs thut z. B. ausgeglühte Kohle, welche bekanntlich ein so aufser-

ordentlich grofses Volumen von Ammoniakgas zu absorbiren im Stande ist. Aber sie verliert, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, diesen Geruch in dem Maafse, als das Ammoniakgas durch die atmosphärische Luft aus der Kohle ausgetrieben wird. Ich habe das pulverförmige Sulphat-Ammon beständig in Gläsern aufbewahrt, die mit Ammoniakgas angefüllt waren. Nahm ich aus diesen die Verbindung heraus, so roch sie in der That nach Ammoniak, verlor aber diesen Geruch schon durch's Stehen an der Luft, schneller und vollständiger noch im Wasserbade; aber dieses geruchlose Sulphat-Ammon zeigte, wie diefs besonders aus meiner letzten Abhandlung hervorgeht, die Zusammensetzung $\dot{N}\ddot{H}^3 + \ddot{S}$. — Verbindet sich Ammoniakgas chemisch nach bestimmten einfachen Verhältnissen mit festen Körpern, wie z. B. mit Chlormetallen, oder mit einigen schwefelsauren oder anderen Sauerstoffsalzen, so riecht die Verbindung nicht nach Ammoniak.

Man hat ein zweites einfaches Mittel, um andererseits zu sehen, ob das Sulphat-Ammon keine überschüssige Säure enthält. Die Auflösung desselben mufs das Lackmuspapier nicht verändern. Hr. Jacquelain hat nicht angeführt, wie sich die Auflösung der von ihm dargestellten Verbindung gegen Lackmuspapier verhält; wahrscheinlich wird sie dasselbe röthen.

Ich habe nicht die Verbindung des Hrn. Jacquelain selbst dargestellt, und daher nicht den merkwürdigen Niederschlag untersuchen können, welchen die Auflösung derselben mit ammoniakalischen Baryterdesalzauflösungen giebt, der in schwacher Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Die Auflösung des Sulphat-Ammons hingegen giebt schon in der Kälte mit den Auflösungen des Baryterdesalzes einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, der in Säuren unlöslich ist.

Man sieht hieraus, dafs das Sulphat-Ammon eine eigenthümliche Verbindung ist, und nicht zu verwechseln

mit der von Jacquelain dargestellten, und von ihm Sulfamid genannten Substanz.

Wird hingegen das Sulphat-Ammon mehrere Jahre, gut geschützt gegen den Zutritt der Luft, aufbewahrt, so scheint es allmälig von selbst in Parasulphat-Ammon überzugehen. Die verdünnte Auflösung giebt dann fast keinen Niederschlag mit Chlorbaryumauflösung; wohl aber entsteht, wenn Ammoniak hinzugefügt wird, der von Hrn. Jacquelain zuerst bemerkte Niederschlag. — Auch unter dem Mikroskop betrachtet, scheint es dann eine andere Structur erhalten zu haben. Ich werde diese Thatsache, die mir merkwürdig erscheint, wenn sie sich vollkommen bestätigt, näher untersuchen.

Es sey mir noch erlaubt, zu erwähnen, auf welche Weise ich das Sulphat-Ammon im gröfsten Zustand der Reinheit bereitet hatte, das ich zu meinen später angeführten Untersuchungen angewandt habe. Die Bereitung geschah nur an vollkommen trocknen Wintertagen, an welchen der Luft ausgesetztes Chlorcalcium im Laboratorium nicht feucht wurde und zerfloſs. Es wurde in eine ziemlich groſse, vollkommen trockne Flasche wasserfreie Schwefelsäure so geleitet, daſs dieselbe einen nur dünnen, möglichst gleichförmigen Ueberzug an den Wänden der Flasche bildete. Die Säure wurde aus einer bedeutenden Menge sehr guter Nordhäuser Schwefelsäure durch höchst gelindes Erhitzen entwickelt. Die Flasche wurde darauf unmittelbar luftdicht mit einem Apparate in Verbindung gebracht, aus welchem höchst langsam trocknes Ammoniakgas entwickelt wurde, während sie sorgfältig mit einer Kältemischung umgeben war. Es wurde eine Gasableitungsröhre zur Fortschaffung des überschüssigen Gases angebracht. Nachdem längere Zeit Ammoniakgas aus der Flasche entwichen war, wurde dieselbe luftdicht verschlossen, und nach mehreren Tagen, oft auch nach mehreren Wochen ebenfalls an einem sehr trocknen Tage geöffnet. Bisweilen war der ammoniakalische

Geruch in dieser Zeit verschwunden, wenn ein Theil wasserfreier Säure vom gebildeten Sulphat-Ammon so überdeckt worden war, dafs sie nur äufserst langsam Ammoniakgas absorbiren konnte. Es wurde dann von Neuem Ammoniakgas hinzugeleitet, und diese Operation mehrmals wiederholt. Wenn in dem darauf folgenden Winter die Flasche beim Oeffnen noch einen starken ammoniakalischen Geruch verbreitete, und ein Theil der Verbindung längere Zeit der Luft ausgesetzt, eine Auflösung gab, die das Lackmuspapier nicht röthete, so konnte das Sulphat-Ammon für rein angesehen werden.

Noch mufs ich bemerken, dafs die Methode, deren Hr. Jacquelain sich bedient, um in der von ihm dargestellten Verbindung die Schwefelsäure zu bestimmen, nicht, wie ich mich überzeugt habe, eine vollkommen genaue ist. Er mengt die Substanz mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter, befeuchtet das Ganze mit Wasser, trocknet es, und bringt es bis zur dunklen Rothglühhitze. Die Masse wird alsdann mit Wasser, das mit Salpetersäure versetzt war, aufgelöst, und mit einer Baryterdeauflösung zersetzt. — Ich habe mich bei meinen früheren Untersuchungen zwar nicht einer gleichen, aber einer ähnlichen Methode bedient, und gefunden, dafs ich nur beinahe, aber nicht ganz vollständig die Menge von schwefelsaurer Baryterde erhielt, die ich hätte erhalten sollen. Ich habe später gefunden, dafs man genauere Resultate erhält, wenn man die Verbinduug in einer Platinschale in Wasser auflöst, eine hinreichende Menge von Chlorbaryumauflösung hinzufügt, das Ganze vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse in der Platinschale bis zum anfangenden schwachen Rothglühen erhitzt, bis alles Chlorammonium entwichen ist, und endlich mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergiefst. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde ist schwer zu filtriren. — Es ist vielleicht möglich, dafs nach der ersteren Methode früher aus der Verbindung etwas schwefelicht-

lichtsaures Ammoniak entweicht, ehe die starken Basen auf die Schwefelsäure einwirken können. Salpetersäure bei der Untersuchung anzuwenden, habe ich stets vermieden, um die schwefelsaure Baryterde vollkommen auswaschen zu können.

XVII. *Ueber einige Erscheinungen der Volta'schen Zersetzung; von W. Beetz.*

Der Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten, namentlich aber der der Metallsalze, mittelst der Volta'schen Kette, ist in neuster Zeit, sowohl in theoretischer als in practischer Beziehung, eine gröfsere Aufmerksamkeit gewidmet worden. In den Zersetzungserscheinungen hat man besonders Beweise für die Richtigkeit der einen wie der anderen Theorie des Galvanismus gesucht, und deshalb ist besonders für die einzelnen Fälle die Frage behandelt worden: findet eine Zersetzung statt oder nicht? weniger aber die: was bildet sich bei dieser Zersetzung? so dafs besonders dem Chemiker in diesem Felde noch Vieles zu thun übrig geblieben ist. Vor Kurzem endlich hat Hr. Becquerel eine Arbeit publicirt [1]), deren Zweck wohl eigentlich eine technische Anwendung der galvanischen Zersetzung ist, in welcher er aber auch viele, rein der Wissenschaft angehörige Fragen abhandelt. Besonders betreffen diese die verschiedenen Verbindungen des Blei's und des Eisens, die sich unter veränderten Umständen aus den Lösungen jener Metalle auf die Elektroden niederschlagen. Da ich mich zufällig mit einigen Versuchen über denselben Gegenstand beschäftigt hatte, diese mich aber zum Theil auf Resultate führten, die von denen des Hrn. Becquerel abweichen, so erlaube ich mir hier die wichtigsten derselben mitzutheilen.

1) *Annal. de chim. et de phys. Août*, 1843, *p.* 402.

Hr. Becquerel wandte zur Zersetzung seiner Metallverbindungen eine Vorrichtung an, welche er als den Typus der Säulen mit constantem Strom ansieht, nämlich zwei Flüssigkeiten, welche durch eine poröse Scheidewand von einander getrennt und durch einen Platinstreifen mit einander verbunden sind. Wenn man als eine Flüssigkeit ein Bleioxydsalz, als andere Salpetersäure anwendet, so wird das zur Lösung des Salzes verwandte Wasser zersetzt, eben so das Salz selbst; durch den aus dem Wasser abgeschiedenen Sauerstoff wird das Bleioxyd zu Superoxyd oxydirt, während die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt wird. Dieser Vorgang ist ganz einfach. Nicht so, wenn man statt des Bleioxydsalzes eine Lösung von Bleioxyd in Kali anwendet; die in die Lösung tauchende Platinplatte bräunt sich zwar auch, aber umgiebt sich gleichzeitig mit einem hellgelben Niederschlag. Hr. Becquerel sagt hierüber: Die Salpetersäure zersetzt sich, der Sauerstoff geht an die Platte, welche sich in der alkalischen Lösung befindet, und wirkt, statt frei zu werden, auf das Bleioxyd, und bringt dieſs nicht mehr in den Zustand von braunem Bleisuperoxyd, sondern von *gelbem Bleisuperoxyd.* Diese gelbe Substanz hat Hr. Becquerel gesammelt und einer Analyse unterworfen. Dieſs geschah, indem er die Substanz stark erhitzte und den Verlust als Wasser betrachtete. Durch dieſs Verfahren fand er, daſs die Substanz aus Bleisuperoxydhydrat bestand, da sie bei starkem Erhitzen braunes Bleisuperoxyd zurückliefs, und die Menge des letzteren der aus der Formel $\dot{P}b\dot{H}$ berechneten ziemlich nahe kam. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Verbindung kann man sich leicht durch einige Reactionen sowohl, als durch die Art ihrer Bildung überzeugen, daſs ihre Zusammensetzung eine andere seyn müsse. Hat man sie nämlich auf die Weise wie Hr. Becquerel dargestellt, und versetzt sie mit kalter Salpetersäure, so löst sich augenblicklich der grö-

fsere Theil des Niederschlags auf, und ein rein brauner bleibt zurück, ohne dafs dabei eine Gasentwicklung stattfände. Folglich mufs die Substanz ein Gemisch seyn aus braunem Bleisuperoxyd und Oxyd oder einer Verbindung des letzteren. Diefs läfst sich auch mit Hrn. Becquerel's Analyse sehr wohl in Einklang bringen, denn vor Allem mufs man fragen: war das, was beim Erhitzen der Substanz zurückblieb, Bleisuperoxyd? Die braune Farbe scheint dafür zu sprechen, aber auch Winkelblech's Bleisuperoxydul giebt beim Erhitzen einen braunen Rückstand, der nur ein Gemisch aus Oxyd und Superoxyd ist. Man kann sogar Bleisuperoxydul mit einer bedeutenden Menge Oxyd oder Oxydhydrat mischen, immer giebt es beim Erhitzen ein braunes Pulver. Aufserdem aber kann Hr. Becquerel gar kein Bleisuperoxyd erhalten haben, denn diefs verliert bekanntlich beim *starken Erhitzen* einen Theil seines Sauerstoffs. Wir werden später sehen, wie die von ihm gefundenen Zahlen zu deuten sind.

Hr. Becquerel hat die Bemerkung gemacht, dafs der Niederschlag, der, in der Flüssigkeit suspendirt, eine schön gelbe Farbe zeigt, schmutziger aussieht, wenn er auf das Filtrum gebracht ist. Nach seinen Beobachtungen hat es ihm geschienen, als müsse er diese Farben veränderung einer Einwirkung des Lichts zuschreiben. Bei meinen Versuchen habe ich keinen solchen Einflufs des Lichtes wahrgenommen, die Farbenveränderung scheint mir vielmehr eine rein mechanische Ursache zu haben. Der gelbe Niederschlag nämlich ist specifisch augenscheinlich leichter als der braune. Fallen beide aus der Lösung, so sinkt der braune schnell zu Boden, der gelbe bleibt suspendirt, und erscheint daher vorherrschend. Gieſst man die Flüssigkeit vorsichtig aus dem Glase, so kann man den gelben Niederschlag abschlämmen, und behält fast nur den braunen zurück, gieſst man sie da-

gegen schnell auf das Filtrum, so erscheinen beide gemischt, und zeigen defshalb eine schmutziggelbe Farbe.

Um die gelbe Substanz einer Analyse zu unterwerfen, wünschte ich mir eine gröfsere Quantität derselben zu verschaffen als auf die von Hrn. Becquerel angewandte Methode möglich ist. Die Lösung von Bleioxyd in Kali wurde in ein abgesondertes Gefäfs gegeben, und in dieselbe die Elektroden einer kleinen zweipaarigen Kette getaucht. Hierzu bediente ich mich kleiner poröser Thoncylinder mit flüssigem Zinkamalgam gefüllt, und von Kupfervitriollösung umgeben, in der ein Kupfercylinder von vier Quadratzoll wirksamer Oberfläche stand [1]). Eine einzelne Kette dieser Art zerlegte die Bleioxydlösung sehr schwach, und nach zwölf Stunden war nur die Platinplatte mit einer dünnen Superoxydschicht bedeckt, während sich sonst kein Niederschlag im Glase zeigte. Zwei Paare wirkten sehr rasch, und wenn ich sie ungestört stehen liefs, bis alles Bleioxyd aus der Lösung ausgeschieden war, so hatte sich ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag abgesetzt.

Zweien Analysen unterworfen, gab er folgende Resultate:

I. 0,806 Grm. gaben, in einer Glaskugel geglüht, 0,726 Grm. Bleioxyd und 0,064 Grm. Wasser, die in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr aufgefangen wurden.

II. 0,820 Grm. gaben 0,739 Grm. Bleioxyd und 0,064 Grm. Wasser.

Bei jeder dieser Analysen beträgt die Summe des Wassers und des Bleioxyds weniger als die angewandte Substanz. Es mufste also noch aufser dem Bleioxyd Sauerstoff in der Substanz enthalten seyn, der durch das

1) Diese Kette ist zuerst von Hrn. Wheatstone angewandt worden. Sie ist von Hrn. De la Rive beschrieben in seinem Bericht: *sur l'état actuel de l'étude de l'électricité en Angleterre*, *Arch. de l'Electricité*, *No.* 9, *p.* 338.

Erhitzen fortging. Auf 100 Theile berechnet stellt sich das Verhältnifs der Bestandtheile so:

	I.	II.
Pb	90,05	90,12
H	7,94	7,80
O	2,01	2,08
	100,00	100,00.

Die entwichenen 2 Proc. Sauerstoff reichen aber durchaus nicht hin, um das Bleioxyd in Superoxyd zu verwandeln; vielmehr bedürfen 90 Th. Bleioxyd hierzu 6,5 Sauerstoff. Die Substanz bestand also aus einer Mischung von Bleioxydhydrat und Bleisuperoxyd. Um nun die gelbe Substanz auch von der geringen Menge des eingemischten Superoxyds zu befreien, nahm ich etwa alle fünf Minuten die positive Elektrode aus der Lösung und reinigte sie vom anhängenden Superoxyd. Diefs ist bei gehöriger Vorsicht sehr wohl möglich, ohne dafs beim Herausnehmen sich Superoxyd von der Platte löst und den gelben Niederschlag verunreinigt, da das Superoxyd ziemlich fest und ganz spröde an der Platinplatte sitzt, und erst nach längerer Zeit von derselben abfällt, während die gelbe Substanz locker um die Elektrode schwimmt. Gleichzeitig wandte ich eine andere Vorsicht an; bei meiner Vorrichtung nämlich schied sich an der negativen Elektrode metallisches Blei ab, das dort eine sehr lockere Vegetation bildete. Da diese durch ihr Herabfallen leicht die Resultate meiner Analyse beeinträchtigen konnte, so umgab ich die Elektrode mit einem engen porösen Thoncylinder, der ebenfalls mit Bleioxydkalilösung gefüllt war. Auf diese Weise gelang es mir, einen weifslichgelben Niederschlag zu erhalten, ganz von der Farbe, mit welcher Schwefel aus seinen Auflösungen gefällt wird. Auf dem Filtrum sah er rein blafsgelb, ohne Beimischung von Braun aus; beim Erhitzen bräunte

er sich durchaus nicht, und gab, auf die oben angeführte Weise behandelt, folgende Resultate:

III. 0,383 Grm. gaben 0,353 Grm. Bleioxyd und 0,029 Grm. Wasser.

IV. 0,926 Grm. gaben 0,853 Grm. Bleioxyd und 0,071 Grm. Wasser.

Also in 100 Theilen:

	III.	IV.
Pb	92,16	92,12
Ḣ	7,57	7,67
	99,73	99,79.

Nach diesen Analysen bestand diese Substanz nur aus Bleioxydhydrat, denn dieſs enthält:

Pb	92,54
Ḣ	7,46
	100,00.

Der geringe gelbliche Ton der Substanz ist wohl der Spur von höherem Oxyd beizumessen, welche sie noch enthielt; auch die Analysen ergeben in der Bleioxydmenge diesen geringen Gehalt.

Hrn. Becquerel's Analyse führt zu ganz derselben Zusammensetzung wie die angeführten. Aus den von ihm angeführten Zahlen folgt nämlich, daſs der Rückstand nach dem Erhitzen 92,18 Proc. betrug.

Es findet also in der Bleioxydkalilösung eine doppelte Zersetzung statt, einmal die in Bleioxydhydrat und Kali, dann die des Wassers. Die letztere erfordert einen stärkeren Strom als die erstere, wie dieſs auch Hr. Becquerel bemerkt hat. Hieraus erklärt sich, weshalb eine Säule von mehreren Paaren einen immer reichlicheren braunen Niederschlag giebt. Hr. Becquerel glaubt, daſs wenige Paare ein wasserhaltiges, mehrere ein wasserfreies Superoxyd erzeugen; es ist indeſs viel leichter

einzusehen, dafs mehr Paare, die eine starke Wasserzersetzung geben, Superoxyd, wenige, bei denen eine geringere Sauerstoffentwicklung stattfindet, nur zum gröfseren Theile Bleioxyd geben.

Hr. Becquerel giebt an, dafs, wenn er seine oben beschriebene Vorrichtung mit Kupfervitriol und Kalibleioxyd füllte, die Platinplatte im letzteren sich mit einem dünnen Ueberzug von Bleisuperoxyd überzog, während sich die im Kupfervitriol befindliche nicht mit metallischem Kupfer bedeckte. Ich mufs leider gestehen, dafs es mir nie gelungen ist, auch den Bleisuperoxydniederschlag in diesem Apparat zu erhalten, die Platinplatte blieb immer vollkommen blank. Da ich diefs einer Verstopfung des porösen Cylinders durch das schnell gebildete Kupferoxydhydrat zuschrieb, so säuerte ich, um diesem Uebelstand wenigstens etwas vorzubeugen, den Kupfervitriol ziemlich stark an, aber ebenfalls ohne Erfolg. Wenn ich aber die Wirkung durch ein Paar meiner kleinen Kette unterstützte, so begann sogleich die Zersetzung. Aber im Moment, wo sich auf der einen Elektrode Bleisuperoxyd absetzte, röthete sich jedesmal die andere durch metallisches Kupfer. Die Theorie, welche Hr. Becquerel für das Nichtauftreten des Kupferniederschlags giebt, ist jedenfalls mehr als hypothetisch. Sowohl schwefelsaures als schwefligtsaures Kupferoxydul sind unlöslich, wenn eins derselben sich also bilden sollte, so müfste es ebenfalls als Niederschlag an der negativen Elektrode auftreten. Zeigt wirklich das Platin in der Bleioxydlösung einen geringen Bleisuperoxydniederschlag, so kann wohl die äufserst geringe Wasserstoffmenge, wenn sie wirklich frei wird, der Beobachtung leicht entgehen oder von der Flüssigkeit absorbirt werden.

Eine zweite Versuchsreihe hat Hr. Becquerel mit einer ammoniakalischen Lösung von Eisenoxydul angestellt, aus welcher er durch Oxydation mittelst der Säule

Eisenoxyd bildete und auf verschiedene Metallflächen niederschlug. Er hat sehr richtig vorausgesehen, dafs Mancher, der seine Versuche wiederholen würde, bei der Bereitung der ammoniakalischen Lösung auf Hindernisse stofsen könnte, und defshalb die Vorschrift gegeben, man solle ein Stöpselglas mit starkem Ammoniak füllen, und dann eine vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreite Eisenvitriollösung so lange hinzugiefsen, bis sich ein Niederschlag bildet. Die Eisenoxydulammoniaklösung soll dann ganz klar seyn. Trotz dieser Vorschrift sind mir aber die vorausgesehenen Schwierigkeiten nicht ausgeblieben. Ich hatte zwar die Lösung theils, wie Hr. Becquerel angiebt, unter der Luftpumpe, theils durch Digestion mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Kochen, vollkommen gereinigt, so dafs der Niederschlag mit Ammoniak graulichweifs aussah. Doch wenn ich die Eisenvitriollösung in Ammoniak tröpfelte, so entstand sogleich ein Niederschlag. Diefs ist eine auch sonst wohl allgemein angenommene Thatsache, wiewohl andererseits bekannt ist, dafs sich Eisenoxydul bei *Ueberschufs von Ammoniaksalzen* nicht gut vollkommen fällen läfst, aber hierzu gehört ein bedeutender Ueberschufs von Ammoniaksalzen, der hier gar nicht vorhanden ist; jedenfalls enthält die Lösung so wenig Eisenoxydul, dafs man mit derselben innerhalb der Volta'schen Kette durchaus nicht experimentiren kann, wenn es sich um irgend mefsbare Ablagerungen handelt, wie es doch hier der Fall ist. Hr. Becquerel sagt, man dürfe in den alkalischen Lösungen der Metalloxyde kein Metall anwenden, um einen Niederschlag auf demselben zu erzeugen, dessen Oxyd selbst in Ammoniak auflöslich ist. Folglich, mufs man schliefsen, auch kein Eisen, da ja, nach Hrn. Becquerel, Eisenoxydul in Ammoniak löslich ist, und doch bedient sich Hr. Becquerel gerade des Eisens, um solche Niederschläge auf demselben hervorzubringen. Aus Hrn. Becquerel's Angabe,

dafs die Lösung sehr leicht Eisenoxydul fallen lasse, und sogar ohne dieses Absetzen gar nicht erhalten werden könne, scheint fast hervorzugehen, dafs er mit einer feinen Suspension von Eisenoxydulhydrat in der Ammoniakflüssigkeit operirte. Der Niederschlag hält sich in der That lange genug suspendirt, um Metalle mit einer dünnen Oxydhaut in derselben zu überziehen. Betrachten wir jetzt den Einflufs, den der galvanische Strom unter verschiedenen Bedingungen auf diese Suspension äufsern kann. Wenn die zersetzende Wirkung der Säule beginnt, so geht Sauerstoff an die positive Elektrode, verbindet sich mit dem Eisenoxydul in deren Nähe, und schlägt diefs als Oxyd auf demselben nieder. Die Farbe des Niederschlags ist also roth. Wird die Wirkung der Kette längere Zeit fortgesetzt, so wird der Niederschlag dunkler und endlich fast schwarz. Hr. Becquerel erklärt diefs daraus, dafs das abgelagerte Oxyd ein schlechterer Leiter ist, als das Platin, der Strom dadurch verlangsamt wird, und sich nun wasserfreies Eisenoxyd bildet, während sonst Eisenoxydhydrat entstand. An die Luft gebracht, röthet sich die schwarze Substanz, was Hr. Becquerel einer Aufnahme von Wasser zuschreibt. Es wäre jedoch etwas anomal, wenn die Substanz an der Luft Wasser aufnähme, aber nicht im Wasser. Ein einfaches Experiment belehrt uns über die Natur der schwarzen Verbindung. In Wasserstoff nämlich röthet sie sich nicht, das Röthen besteht also in einer Oxydation, und die rothe Substanz ist ein niedrigeres Oxyd, das sich bildet, weil der Strom nach und nach schwächer wird, und die Sauerstoffentwicklung am positiven Pole folglich abnimmt.

Mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Kali und von Kupferoxyd in Ammoniak habe ich die entsprechenden Versuche angestellt, bin aber nicht zu gleichen Resultaten gekommen, wie beim Bleioxyd. Am negativen Pol schied sich metallisches Zink baumförmig und metallisches

Kupfer als fester Ueberzug ab, während am positiven Pol eine Sauerstoffentwicklung stattfand. Die Kupferlösung mufs man hierzu in einem verschlossenen Gefäfse anwenden, weil sie sonst, wenn sie keinen Ueberschufs vom Ammoniak enthält, von selbst einen blauen Niederschlag giebt.

XVIII. *Ueber die Farbenveränderung, welche das neutrale schwefelsaure Chromoxyd in der Auflösung in Wasser durch Erhitzen bis zum Kochpunkt erleidet; von Krüger,*

Studiosus Pharmaciae.

Die Ansicht, welche man bisher von dieser Farbenänderung hatte, dafs sie nämlich, wie beim Kupferoxydhydrat, von einem Austritte chemisch gebundenen Wassers herrühre, scheint durch folgende Versuche widerlegt zu werden.

Es wurde, um das neutrale Salz frei von basischen Verbindungen zu haben, die Verbindung desselben mit $\dot{K}\ddot{S}$ angewendet. Eine Auflösung des krystallisirten Salzes, bei einer Temperatur von 40° bereitet, wurde durch hinzugefügten Alkohol unverändert gefällt, indem derselbe *Nichts* davon auflöste. Das ausgeschiedene Salz löste sich sogleich mit violetter Farbe in Wasser vollkommen auf.

Wurde dagegen eine andere Quantität der violetten Auflösung bis zum Kochpunkt oder bis sich die Farbe in eine *grüne* umgeändert hatte erhitzt, und darauf Alkohol hinzugefügt, so fiel das $\dot{Cr}\ddot{S}$ als ölartige Flüssigkeit, welche später durch Entziehung von Wasser fest wurde, zu Boden. Der aufgegossene Alkohol war ebenfalls farblos, reagirte aber stark sauer, indem dem neutralen schwe-

felsauren Chromoxyd die durch Erwärmen ausgeschiedene $\dddot{S}$ entzogen worden war.

Um die Quantität der $\dddot{S}$ zu bestimmen, wurden zwei Mal 2 Grm. des krystallisirten Chromalauns in wenig Wasser gelöst und bis zum Kochen erhitzt. Die darauf durch Alkohol ausgezogene $\ddot{S}$ betrug.

1) 0,092 Grm.,
2) 0,088 Grm.,

also beinahe den dritten Theil der in dem neutralen Salze enthaltenen Säure. Ein kleiner Verlust von $\ddot{S}$ konnte durch Bildung von Schwefelweinsäure entstanden seyn.

Ueberläfst man eine zu stark erhitzte Auflösung des $\dddot{Cr}\dddot{S}$ sich selbst längere Zeit, so nimmt sie endlich die ausgeschiedene $\ddot{S}$ wieder auf, und erhält dann die violette Farbe. Ist aber die Säure durch Alkohol entzogen so bleibt sie grün und krystallisirt nicht mit $\dot{K}\dddot{S}$ zum Doppelsalze. Dasselbe geschieht, wenn man zu der Auflösung des Chromalauns nur so viel Ammoniak hinzufügt, dafs sich das anfangs ausgeschiedene Chromoxydhydrat wieder auflöst.

Wird schwefelsaures Chromoxyd so lange erhitzt, bis es die grüne Farbe unter Entweichung von $\ddot{S}$ in eine rosenrothe umgeändert hat, so erhält man ein basisch schwefelsaures Chromoxyd, welches halb so viel Säure als das neutrale Salz enthält; es ist in Wasser ganz unlöslich.

Chromsuperoxyd.

Wird Chromoxydhydrat beim Zutritt der Luft stark, jedoch nicht bis zum Glühen, erhitzt, so verändert es die grüne Farbe, nachdem es das Hydratwasser verloren hat, in eine braune um, indem es sich höher oxydirt.

Wird das dunkelbraune Pulver nun bis zum Glühen erhitzt, so giebt es das absorbirte Sauerstoffgas ab, und zwar das *Meiste* im Moment der eigentlichen Feuer-

erscheinung, woher es auch kommt, dafs dann gerade die feinen Theilchen des Oxyds umhergeschleudert werden. Die dunkelbraune Farbe ist nun plötzlich verschwunden, indem sich nur grünes Oxyd vorfindet.

Chromoxydhydrat in einer Atmosphäre von Kohlensäure, kohlensaurem Ammoniak oder Stickstoffgas erhitzt und geglüht, liefs keine Feuererscheinung bemerken, sondern verwandelte sich langsam in Oxyd von schmutzig grüner Farbe.

Hingegen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas ist die Erscheinung noch stärker als in gewöhnlicher Luft. Die plötzliche Zersetzung des Superoxyds in O und Oxyd mochte wohl die Ursache davon seyn.

Das Hyperoxyd löst sich in erhitzter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor auf. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, man kann es damit kochen, um zurückgebliebenes Oxyd auszuziehen. Kaustisches Kali läfst es unverändert und entzieht ihm keine Chromsäure.

Berlin, den 15. Januar 1843.

XIX. *Mikroskopische Beobachtung; von C. Grüel.*

Es ist hinreichend bekannt, dafs das Gesichtsorgan der Insecten, jene oft halbkugelförmigen Wölbungen am Kopf des Thieres, kein einfaches Auge, sondern ein System von vielen Hunderten einzelner Augen darstellt. — Schon das unbewaffnete Auge unterscheidet daran bei manchen Insectengattungen reihenweise und höchst regelmäfsig angeordnete Punkte oder Erhöhungen, welche der gewölbten Fläche, bei hellem Licht betrachtet, ein irisirendes Ansehen verleihen, gleichwie auch andere glänzende, fein gefurchte oder guillochirte Flächen durch

die Interferenz des Lichts eine ähnliche Erscheinung veranlassen.

Wenn nun durch das Mikroskop nachgewiesen werden kann, dafs hinter jedem der unzähligen Augen eines Insects, indem sie wie kleine Linsen wirken, ein optisches Bild von den sichtbaren äufseren Gegenständen erzeugt wird, und diese Bilder eine eben so geringe Lichtstärke als auch erstaunliche Kleinheit besitzen, welches schon vor angestellter directer Prüfung aus optischen Gründen gefolgert werden kann, so liegt wohl die Vermuthung nahe, dafs die Weisheit des Schöpfers, die das gröfste wie das kleinste seiner Werke so wunderbar und stets seiner Bestimmung entsprechend geschaffen hat, gerade in der Vervielfältigung der Lichteindrücke ein Mittel gefunden haben mag, das Sehvermögen des Insects durch den Gesammteindruck der unzähligen Bilder eines Gegenstandes zu steigern.

Um die vorhin erwähnte Erscheinung belohnend und mit gröfster Deutlichkeit im Mikroskop hervorzurufen (wobei die Anwendung Schiek'scher Gläser eine zuverlässige Mithülfe gewährt), wähle man bei etwa 60- bis 90maliger Vergröfserung als Object vorzugsweise ein Stückchen Augenhornhaut einiger Netzflügler (ich nahm sie von der *Aeschna grandis*), richte den Planspiegel des Instruments gegen den freien Horizont, und halte die ausgestreckte linke Hand in etwa 3 Fufs Entfernung vor dem Spiegel so, dafs das zurückgeworfene Bild derselben in den Bereich des Gesichtsfeldes treten mufs.

So lange nun der Mikroskop in Bezug auf das Object im richtigen Focus steht, gewährt man nichts anderes, als die einfach schöne Bildung der Augenhornhaut mit ihren vielen sechseckigen, an einander gereiheten Zellen, von denen jede, wie schon bemerkt, eine kleine convexe Fläche darstellt. — Erhöht man aber den Körper des Instruments um eine ganz geringe, dem Focus der kleinen Linsen entsprechende Distanz, so erblickt

gleich die gefundene Menge nur sehr gering ist, scheint mir dieſs Vorkommen doch der Erwähnung zu verdienen. Die Fundstätte des Bernsteins liegt etwa 5 bis 6 geographische Meilen in gerader, nordwestlicher Richtung von der Hauptstadt entfernt. Einige hundert Schritte von dem Hofe Houg, an dem westlichen Ufer des Tyri-Fjord (einem Binnensee) auf Ringerige, ergieſst sich ein kleiner Bach in den genannten See, und an dessen Mündung ist es, wo man von Zeit zu Zeit abgerundete geschiebeartige Stücke Bernstein angetroffen hat. Das Ufer ist an dieser Stelle ganz mit Geschieben (aus Quarz, Gneis, Granit und anderen Ur- und Uebergangsgebirgsarten) bedeckt, welche theils durch den Bach herabgeführt, theils durch den See an den Strand gespült seyn mögen, und die gewiſs meist aus einer geschiebeführenden Lehmformation ausgewaschen sind, welche groſse Areale in Ringerige und der Umgegend bedeckt. Dieser Lehmformation mögen denn auch wohl die Bernsteingeschiebe angehört haben. Sie fanden sich bisher stets an solchen Stellen, daſs es ungewiſs bleibt, ob sie vom Bache aus höher liegenden Erdschichten herabgeschwemmt, oder ob sie, bei einem höheren Wasserstande des Sees, von diesem ausgeworfen wurden. Die erste Auffindung desselben geschah vor etwa 8 bis 10 Jahren durch den Capitain Nordrehoug. Derselbe besitzt ein Stück Bernstein von dieser Fundstätte, welches fast die Gröſse einer mäſsigen Faust haben soll. Später haben auch Director Röbert, Professor Keilhau und Andere mehr oder weniger ansehnliche Bernsteinstücke von dorther erhalten. Ich besitze ein solches Geschiebe, etwa von der Gröſse eines Taubeneies.

1844. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXI.

I. *Versuche über die Spannkräfte des Wasserdampfs; von Gustav Magnus.*

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dafs die verschiedenen Luftarten nicht, wie man vorher glaubte, denselben, sondern verschiedene Ausdehnungscoëfficienten haben. Es ist defshalb wahrscheinlich, dafs auch der bis jetzt für den Wasserdampf angenommene Ausdehnungscoëfficient nicht richtig ist, und es schien mir von besonderem Interesse gerade diesen genau kennen zu lernen. Hierfür aber war es nöthig die Spannkraft des Wasserdampfs bei verschiedenen Temperaturen, namentlich zwischen 0° und 100°, zu kennen. Als ich indefs die Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand angestellt sind, zu Rathe zog, überzeugte ich mich, dafs ich keine derselben für meine Versuche zu Grunde legen konnte. Nicht nur weil die Angaben der verschiedenen Experimentatoren nicht hinreichend mit einander übereinstimmen, sondern weil die von ihnen angewandten Methoden noch immer manches zu wünschen übrig lassen, und weil aufserdem in keiner der vorhandenen Arbeiten die Originalbeobachtungen mitgetheilt sind. Vielmehr enthalten alle, wenigstens die neueren, nur die für die ganzen Grade berechneten Spannkräfte, welche je nach der Formel die für ihre Berechnung benutzt wurde, verschieden ausfallen mufsten. [1]) Da man aufserdem nicht weifs wie weit

1) Die am Schlusse des ersten Bandes von Biot's *Traité de Phys.* enthaltene Tabelle über die Spannkräfte des Wasserdampfs zwischen 0° und 100°, die fast alle französische Lehrbücher der Physik aufgenommen haben, ist nach Dalton's Angaben berechnet. (Biot's *Traité, I, p.* 272.) Aber diese sind selbst schon das Resultat einer

die wirklichen Beobachtungen von den durch Interpolation gefundenen Werthen entfernt sind, so ist es unmöglich zu beurtheilen, welchen Grad von Genauigkeit die vorhandenen Angaben besitzen.

Ich entschlofs mich defshalb zu einer neuen Untersuchung dieses Gegenstandes.

Die Methoden welche man bisher angewendet hat um die Spannkraft der Wasserdämpfe zu messen, beruhen entweder darauf, dafs man die Temperatur bestimmt hat, bei welcher das Wasser unter verschiedenem Drucke kocht, oder dafs man in einen luftleeren oder fast luftleeren Raum Wasser brachte, dasselbe verschiedenen Temperaturen aussetzte, und den Druck mafs, welchen die Dämpfe desselben ausübten.

Die erste von diesen beiden Methoden ist theils so ausgeführt worden, dafs man die Temperatur beobachtete bei welcher Wasser auf hohen Bergen kochte, theils dadurch, dafs man dasselbe unter der Glocke der Luftpumpe kochen liefs. Diese letztere Art der Untersuchung, nach welcher Versuche von Achard [1]), Gren [2]) und auch Dalton [3]) angestellt sind, kann nur annährend genaue Resultate liefern, da wenn Wasser unter der Luftpumpe kocht, die Temperatur desselben ebenso wie die Spannkraft der Dämpfe beständig abnimmt. Die Beobachtung des Kochpunkts auf hohen Bergen kann hingegen, gehörig angestellt, zu ganz sicheren Bestimmungen führen. Lei-

Rechnung, und zwar nach einer ganz anderen Formel, und beruhen nur theilsweis auf directe Messungen der Spannkräfte in einer Barometerröhre, und theilsweis auf Beobachtung der Temperatur des unter der Luftpumpe bei verschiedenem Drucke kochenden Wassers. Ueberdies hat Dalton diese Angaben in der zweiten Auflage seines *System of Chem. Phil.* nicht unbedeutend verändert.

1) Achard Sammlung physikalischer und chemischer Schriften, I, 213, auch in den Schriften der Berliner Akademie, 1782, p. 3.

2) Neues Journal, I, 184.

3) *Memoires of the Litterary and Philosophical Society of Manchester Vol. V Part. II,* 535.

der besitzen wir, aufser einer ganz neuen Arbeit von Forbes [1]), nur ältere Beobachtungen der Art. Der erste der dergleichen vorgenommen, ist wohl der Arzt Le Monier [2]) gewesen, der 1739 ein zu Perpignan bei 28 Zoll 2 Linien graduirtes Thermometer auf dem Canigou in den Pyrenäen in siedendes Wasser tauchte. Das Barometer stand nur auf 20 Zoll $2\frac{1}{2}$ Linien, und entsprechend stand das Thermometer auch 15 Delislesche oder 9° R. niedriger als zu Perpignan. — Später in den Jahren 1762 und 1770 hat de Luc [3]) mehrere Reihen solcher Beobachtungen auf den Alpen gemacht. Er hatte dabei ein Thermometer benutzt, das bei einem Barometerstand von 27 Zoll graduirt war. Gren [4]) hat defshalb die Angaben auf ein bei 28 Zoll graduirtes Thermometer reducirt. Diese Beobachtungen sind indefs eben so wenig als ein Paar von Saussure [5]) bei seiner Alpenreise angestellte mit allen nöthigen Vorsichtsmaafsregeln unternommen, und haben defshalb auch zu keinen genauen Resultaten führen können.

Die meisten Untersuchungen über die Spannkraft der Dämpfe sind so angestellt, dafs der Druck gemessen wurde, welchen die Dämpfe in einem abgeschlossenen Raume ausüben. Hierbei hat man entweder wie Christian [6]) den Dampf gegen einen Stempel wirken lassen und die Gewichte bestimmt, welche dieser bei verschiedenen Temperaturen zu heben vermochte; oder wie Arzberger [7]) die Kraft gemessen, mit welcher der Dampf bei verschiedenen Temperaturen ein Kugelventil hob. Dergleichen

1) *Transactions of the royal society of Edinburgh, Vol. XV Part. III p.* 409.
2) Wie Cassini de Thury in den *Mémoires de l'Academie*, 1740, *p.* 92 anführt.
3) *Recherches sur l'Atmosphère, II*, 285, und *IV*, 143.
4) Gren's Neues Journal der Physik, I, 179.
5) Saussure, *Voyage*, §. 1275 und 2011.
6) *Mechanique industrielle, II*, 225.
7) Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien. I, 144.

Versuche sind nur anzuwenden um die Spannkraft für Temperaturen über 100° zu ermitteln, und können aufserdem nur für die Technik von Wichtigkeit seyn. Endlich aber hat man die Spannkraft des Dampfs durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, die dieser Spannkraft das Gleichgewicht hält.

Auf diese Weise hat zuerst Ziegler [1]) Versuche angestellt und sie im Jahre 1768 publicirt, sie sind indefs sehr mangelhaft, und halten in keiner Beziehung einen Vergleich aus mit den im Winter 176$\frac{4}{5}$ von Watt zu Glasgow angestellten, die derselbe jedoch erst viel später (1814) als Anmerkung zu dem Artikel *Steam* in Brewster's Ausgabe von Robison's *System of mechanical phylosophy* [2]) veröffentlichte. Aehnliche Untersuchungen besitzen wir von Robison [3]), Betancourt [4]), G. G. Schmidt [5]), Biker zu Rotterdam [6]), Southern [7]), Dalton [8]) und Ure [9]), und aufserdem einige einzelne Beobachtungen von Gay Lussac [10]), August [11]) und Andern, so wie einige Bestimmungen der Spannkräfte in niedern Temperaturen von Kämtz [12]), Prinsep [13]) u. A. durch Vergleich von Barometern, von denen das eine Wasser in seinem leeren Raume enthält.

1) *Specimen physico-chemicum de Digestore Papini, p.* 27.
2) Vol. II p. 29.
3) Ebendas. p. 23.
4) *Mémoire sur la force expansive de la vapeur.*
5) Gren's Neues Journal, IV, 151.
6) Gilbert's Annalen, X, 257,
7) In Robison, *System of Mech. Phil., II,* 170.
8) *Memoires of the Litterary and Philosoph. Soc. of Manchester, V, Part. II, p.* 553.
Dessen *New System of Chemical Philos. Second Edit.* 1827 und *Encyclopaedia Brittannica, Vol. XX Part. II, p.* 599.
9) *Philos. Transactions for* 1818, *p.* 338.
10) Biot, *Traité de Phys., I,* 287.
11) Diese Annalen, V, 344.
12) In seiner Meteorologie, I, 290.
13) *Journal of the Asiatic society of Bengal for April* 1833.

Die Versuche von Biker sind nur für Temperaturen angestellt, die höher als der Kochpunkt des Wassers sind. Die von Robison, Betancourt und G. G. Schmidt sind älter und wenig zuverlässig, wie schon daraus hervorgeht, dafs bei ihnen angenommen ist, es sey bei 0° keine Spannkraft der Dämpfe vorhanden. Anders verhält es sich mit den Versuchen von Watt, Southern, Dalton und Ure. Alle vier haben sich derselben oder fast derselben Methode bedient. Sie brachten nämlich etwas Wasser in den leeren Raum einer Barometerröhre, und erwärmten diese indem sie sie mit Wasser umgaben. Watt und Southern wandten für diese Erwärmung ein Metallgefäfs an, das sie durch eine Lampe heizten, allein dies Gefäfs scheint nicht immer den ganzen mit Dämpfen gefüllten Theil der Barometerröhre umgeben zu haben. Dalton hingegen befestigte um die Barometerröhre eine weite Glasröhre mittelst ein Paar Korke, und füllte den Zwischenraum mit warmen Wasser. Biot hat indefs schon darauf aufmerksam gemacht, dafs bei dieser Dalton'schen Methode das umgebende Wasser schwerlich in seiner ganzen Höhe dieselbe Temperatur gehabt habe, er hat defshalb vorgeschlagen mehrere Thermometer in verschiedenen Tiefen in demselben anzubringen. Ure hat es für zweckmäfsiger gehalten diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dafs er ein heberförmiges Barometer anwandte, dessen offener Schenkel ziemlich lang war; durch Einfüllen von Quecksilber brachte er es dahin, dafs die Dämpfe, auch wenn ihre Spannkraft stärker wurde, stets denselben Raum einnahmen. Er wählte diesen so klein, dafs er nur die Länge eines halben Zolles in der Spitze der Barometerröhre einnahm, und befestigte das längliche Gefäfs seines Thermometers dicht neben diesem Raum. Er hebt als einen besondern Vortheil der hierdurch erreicht wird hervor, dafs das Quecksilber der Barometerröhre sich nicht ungleich erwärme. Ich mufs indefs gestehen, dafs ich nicht begreifen kann, warum dieses

Quecksilber nicht da, wo es mit den Dämpfen in Berührung ist, nahe die Temperatur die diese haben und unten die der umgebenden Luft annehmen sollte. Eine Correction für die Ausdehnung des Quecksilbers ist jedoch nicht möglich, so lange die Temperatur nicht in der ganzen Höhe dieselbe ist. Dafs dies unerläfslich sey, scheint Ure auch wohl eingesehen zu haben, doch ist nicht zu verstehen, wie er es bei seiner Methode erreicht hat.

Ich habe defshalb den folgenden Apparat zur Messung der Spannkraft der Wasserdämpfe benutzt. Derselbe ist zwar weniger einfach, doch war es mir nicht möglich auf andere Weise der erwähnten unerläfslichen Anforderung zu entsprechen.

Um die Temperatur zu messen habe ich ein Luftthermometer dem Quecksilberthermometer vorgezogen, nicht sowohl wegen seiner gröfseren Empfindlichkeit, als besonders defshalb, weil es ein beliebig grofses Luftvolumen anzuwenden gestattet. Dadurch ist man im Stande den Raum, in dem sich die Dämpfe befinden, fast ganz mit dieser thermometrischen Substanz zu umgeben, und so sicherer die Temperatur dieses Raumes selbst zu erhalten. Das Luftthermometer ist ganz ebenso construirt wie das welches ich für meine Untersuchungen über die Gase und die Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers benutzt habe. Es ist auf Taf. I. in Fig. 1. bei DE abgebildet. Nur die Röhre, welche die Luft enthielt, war von anderer Form und gröfserem Inhalt als dort. Ihre Gestalt ist in Fig. 2. zu ersehen, wo sie mit x, y, z bezeichnet ist.

Wenn das Thermometer und die Dämpfe genau dieselbe Temperatur haben sollen, so ist es nothwendig, dafs beide nicht nur einer und derselben Temperatur ausgesetzt werden, sondern dafs diese auch für einige Zeit constant bleibt; weil man sonst nicht sicher ist, dafs beide, die Dämpfe und das Thermometer, im Augenblick der

Beobachtung dieselbe Temperatur haben, in dem Falle nämlich, dafs beide sich nicht gleich schnell erwärmen oder abkühlen. Ich wandte defshalb zur Hervorbringung einer constanten Temperatur denselben Apparat an, dessen ich mich bei Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers bei höheren Temperaturen bedient habe. [1]) Derselbe ist in Fig. 1 und 2. mit SPR bezeichnet, und besteht aus einem Kasten von Eisenblech, umgeben von drei anderen Kasten von ganz ähnlicher Beschaffenheit, so dafs zwischen je zwei Kasten eine Luftschicht von $\frac{5}{8}$ Zoll, sowohl oben als unten, als auf jeder Seite bleibt. Die Kasten hängen in einander, um jeden metallischen Zusammenhang in den unteren Theilen zu vermeiden. Der äufserste Kasten wird durch Argandsche Spirituslampen erwärmt, deren ich bei diesen Versuchen nur zwei bedurfte. Wenn diese mit mäfsiger Flamme brennen, so liefern sie stets dieselbe Wärme, und dadurch wird die Luft in dem inneren Kasten auf unveränderlicher Temperatur erhalten.

Herr Regnault hat die Brauchbarkeit dieser Vorrichtung verdächtigt. [2]) Derselbe hat nämlich gleichzeitig mit mir die Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers in höheren Temperaturen verglichen, aber andere Resultate erhalten als ich. Diese Verschiedenheit erklärt Herr Regnault durch die ungleichförmige Ausdehnung des Glases, von der er gefunden hat, dafs sie einen sehr bedeutenden Einflufs üben können. [3]) Allein er spricht

1) Diese Annalen, Bd. LVII, 177.

2) *Annales de Chim. et de Phys. III Ser. Tom. VI,* 370.

3) Ich kann hierbei nicht unterlassen auf einen Mifsgriff aufmerksam zu machen, welcher sich in einer Arbeit findet, die denselben Zweck, die Vergleichung von Quecksilberthermometern aus verschiedenem Glase, hat, und die unter der Aufsicht des Hrn Regnault in dem Laboratorio des *Collége de France* durch Hrn. Pierre ausgeführt ist. In dieser hat nämlich Hr. Pierre, wie auch Hr. Poggendorff bei der Uebersetzung dieser Arbeit schon gerügt hat, die Kugel seiner Thermometer aus einer anderen Glassorte gefertigt als die Röhre (*Anna-*

auch den Verdacht gegen die Richtigkeit meiner Versuche aus, dafs der eben erwähnte Apparat leicht zu Irrthümern veranlassen könne. Ich hielt es defshalb für nothwendig, ehe ich mich desselben bei der gegenwärtigen Arbeit bediente, ihn noch einmal zu prüfen.

Zu dem Ende liefs ich ein zweites Luftthermometer fertigen, ganz von derselben Construction als das frühere, ausgenommen dafs es die Luft in einem gabelförmig gebogenen Gefäfs enthielt. Die Gefäfse von beiden Thermometern wurden in den in Rede stehenden Apparat so eingelegt, dafs das eine genau zwischen dem gabelförmigen andern, und mit diesem in derselben Horizontalebene lag, wie es Fig. 3. zeigt. Die folgenden Zahlen sind die Temperaturen, welche beide Thermometer bei gleichzeitiger Erwärmung lieferten.

Luftthermometer

mit zweischenkligem Gefäfs:	mit einschenkligem Gefäfs:	Differenz:
158°,13	158°,18	+0°,05
187 ,79	187 ,96	+0 ,17
220 ,73	220 ,67	−0 ,06
287 ,60	288 ,14	+0 ,54.

Man sieht daraus, dafs die Temperaturen so weit übereinstimmen, als sich dies in diesen höheren Theilen der Skale erwarten läfst. Defshalb habe ich keinen Anstand genommen mich dieses Apparats zur gleichzeitigen Erwärmung der Dämpfe und des Luftthermometers zu bedienen. Derselbe bietet nur einen sehr grofsen Uebelstand dar, den nämlich, dafs stets mehrere Stunden erforderlich sind, bis die Temperatur in dem innersten Kasten

les de Chimie et de Phys. III, Ser. V, 428). Dafs alsdann bei der Erwärmung eine Spannung in dem Glase, und eine unregelmäfsige Erweiterung der Kugel eintreten müsse, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

constant wird; wodurch die Versuche einen aufserordentlichen Aufwand von Zeit erfordern.

Die Vorrichtung, in welcher die Dämpfe erzeugt wurden, besteht aus einer kurzen, nur etwa vier Zoll langen *U*förmig gebogenen Röhre, die in *a b d e* Fig. 2. abgebildet ist. Das eine Ende derselben ist verschlossen, und um den Raum für die Dämpfe etwas zu vergröfsern, bei *a* zu einer Kugel ausgeblasen. An dem andern Ende ist bei *b* rechtwinklig eine Glasröhre *b c* angesetzt, die durch die Hülse *P* des zur Erwärmung bestimmten Kastens geht, und aus diesem bis *c* hervorragt. Der kurze geschlossene Schenkel dieser Röhre wird mit Quecksilber gefüllt, und dies gut ausgekocht. Dann wird etwas Wasser, das vorher $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden anhaltend heftig gekocht worden war, durch *c* in den offenen Schenkel gegossen, und eine kleine Quantität desselben, noch warm, durch Neigen der Röhre über das Quecksilber gebracht. Das übrige Wasser wird hierauf aus dem offenen Schenkel wieder abgegossen, und was sich davon wegen der Gestalt der Röhre nicht abgiefsen läfst, durch einen eingeführten losen Bindfaden aufgesaugt.

Der aus dem Kasten hervorragende Theil dieser Vorrichtung ist bei *c* durch Caoutchouck mit einer Glasröhre *f g h k* Fig. 1. verbunden, die zu einer Luftpumpe *N M* führt. Wird die Luft verdünnt, so können die Dämpfe den Druck überwinden, unter dem sich das Wasser in dem geschlossenen Schenkel des kurzen *U* förmigen Rohrs *a b d* befindet, das Quecksilber sinkt in diesem und steigt in dem offenen Schenkel.

Die Verdünnung der Luft wird dann so weit getrieben, bis die Oberflächen des Quecksilbers in beiden Schenkeln, wenigstens annährend, in derselben Horizontalebene liegen. Den kleinen etwa noch vorhandenen Höhenunterschied mifst man mittelst eines Fernrohrs *A B* Fig. 1. Zu dem Ende ist der Kasten *S P R* mit zwei Röhren bei *R* und *R'* von $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser, verse-

hen, die durch alle Einsätze hindurch gehen, und an beiden Enden mit Glasscheiben verschlossen sind, so dafs man mit dem Fernrohr hindurch sehen kann. Die Röhre *abd*, worin die Dämpfe sich bilden, wird so in dem inneren Kasten befestigt, dafs die Oberflächen des Quecksilbers gerade in die Richtung dieser Röhren fallen.

Die Spannkraft der verdünnten Luft wird schon durch das Barometer der Luftpumpe angezeigt; um dieselbe indefs genauer messen zu können, bediente ich mich eines Druckmessers der in Fig. 4. abgebildet ist. Derselbe besteht aus einer *U*förmig gebogenen Röhre *opq*, von 3 Fufs Höhe, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, deren einer Schenkel durch die Röhre *lmn* Figur 1. mit dem luftverdünnten Raume in Verbindung steht, während der andere bei *o* offen, oder mit einem nicht vollkommen schliefsenden Kork bedeckt ist. Der Unterschied in der Höhe des Quecksilbers in beiden Schenkeln wurde mittelst des Kathetometers *ABC* Fig. 1. gemessen.

Um die Temperatur des Quecksilbers in diesem Druckmesser überall gleich zu erhalten, ist derselbe mit dem Kasten *HIKL* umgeben, dessen eine Seitenwand Holz, die anderen drei aber Spiegelscheiben sind, und der oben durch einen Deckel leicht verschlossen ist. Er enthält zwei Thermometer, das eine unten, das andere oben, aus denen ich das Mittel nahm. In demselben Kasten war zugleich ein Heberbarometer *rst* aufgestellt, das dadurch stets dieselbe Temperatur als der Druckmesser hatte, und gleichfalls mittelst des Kathetometers abgelesen wurde.

Das Barometer war mit einem Normalbarometer verglichen worden. Uebrigens hatten beide, das Barometer und der Druckmesser *opq*, mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll im innern Durchmesser, so dafs keine Correction wegen der Capillardepression nöthig war; eben dies gilt auch von dem Rohre *abd* im Kasten, bei dem die Stücke *ad* und *be* Fig. 2., in welchen die Oberflächen des Quecksilbers beobachtet wurden, mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll weit waren.

Als ich diese Versuche begann, veränderte sich das Quecksilber in dem Schenkel des Druckmessers pq, in dem die Luft verdünnt wurde, nach kurzer Zeit so sehr, dafs es an den Wänden haftete und seine Oberfläche nicht mehr spiegelte. Ich sah bald, dafs diese Veränderung durch die Wasserdämpfe veranlafst war, die bei dem Verdünnen und Wiedereinlassen der Luft dorthin gelangten. Defshalb schaltete ich bei lm Fig. 1. eine Chlorcalciumröhre ein, wodurch dieser Uebelstand gänzlich beseitigt wurde.

Wenn man nicht für jede Ablesung das Fernrohr des Kathetometers besonders einstellen will, so müssen die verschiedenen zu beobachtenden Gegenstände in gleichen Entfernungen von demselben aufgestellt seyn. Dies ist auch mit dem Rohr abd in dem Kasten, so wie mit dem Druckmesser und dem Barometer der Fall. Das Luftthermometer hätte sich aber nicht ohne Schwierigkeit in derselben Entfernung anbringen lassen. Um dies gleichfalls mittelst des Kathetometers ablesen zu können, habe ich an dem Objectiv des Fernrohrs noch ein Convexglas angebracht, das sich leicht vorschlagen läfst. Hierdurch wurde es möglich das näherstehende Luftthermometer zu beobachten, ohne etwas anderes an dem Fernrohr zu ändern. [1]).

Das Verfahren bei den Versuchen war folgendes: Sobald die Temperatur in dem Kasten PQR constant war, was theils das Luftthermometer, theils zwei zu diesem Zweck angebrachte Quecksilberthermometer v und w Fig. 1. anzeigten, so wurde die Luft in den Röhren kg $cbln$ langsam verdünnt. Ein Gehülfe sah in den Kasten und gab den Moment an, wenn das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Rohrs adb gleich hoch stand.

1) Es ist zwar möglich, dafs durch das Vorschlagen des Glases die Achse des Fernrohrs ihre Richtung ein wenig ändert. Doch ist der vollkommene Parallelismus derselben auch nur erforderlich für die Ablesungen, welche entweder mit dem vorgeschlagenen Glase, oder für die welche ohne dasselbe gemacht werden.

Hierbei begegnete häufig ein Uebelstand, der mir viel Zeit und Mühe kostete. Es mufste nämlich das Rohr stets durch Klopfen bewegt werden, damit das Wasser und Quecksilber in dem geschlossenen Schenkel von dem Glase losliefs, aber häufig geschah dies dennoch nicht, selbst wenn die Verdünnung der Luft schon um mehrere, bisweilen sogar um 10 Zoll geringer geworden war, als die Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur. Dann fiel das Quecksilber plötzlich, die Wasserdämpfe entwickelten sich, und da ihre Spannkraft nun gröfser war als die der verdünnten Luft, so schleuderten sie das Quecksilber gewaltsam aus der Röhre *adb* heraus. Dadurch war nicht nur der ganze Versuch vernichtet, sondern es mufste auch die Röhre *abd* durch eine neue ersetzt werden; und zuweilen wurde das Quecksilber mit solcher Gewalt durch den ganzen Apparat geworfen, dafs es bis in die Luftpumpe drang, so dafs diese schleunig auseinander genommen werden mufste, wenn sie nicht durch Amalgamation leiden sollte. Um die Luftpumpe vor ähnlichen Unfällen zu bewahren, brachte ich in der Röhre *gk* bei *h* eine Kugel an, in der das Rohr *kh* mit einer nach oben gekrümmten Spitze endete. Hier mufste sich nun das Quecksilber ansammeln, wenn es auch mit noch so grofser Gewalt in die Röhren getrieben wurde. Gegen das Anhaften des Quecksilbers und Wassers in der ausgekochten Röhre *abd* konnte ich indefs kein Mittel finden. Ich brachte ein Stück eines polirten Eisendraths in dieselbe, bevor sie gebogen worden. Dieser schwamm nachdem das Quecksilber ausgekocht war, und ragte in das Wasser hinein, aber selbst mit diesem Drath trat die Erscheinung dennoch ein. Nur wenn ein Bläschen von Luft sich über dem Wasser angesammelt hatte, habe ich sie nicht beobachtet. Ich werde übrigens auf einige Folgerungen aus derselben nachher noch zurückkommen.

War das Quecksilber in dem geschlossenen Schen-

kel gesunken, so verging einige Zeit bis es einen constanten Stand annahm. Offenbar defshalb, weil der innere Raum durch die für die Dampfbildung nöthige latente Wärme abgekühlt wurde, und erst allmählig die Temperatur des umgebenden Mediums wieder annahm. War die Spannkraft der Dämpfe constant, so wurde die Angabe des Lufttthermometers mittelst des Kathetometers abgelesen. Dann mittelst desselben Instrumentes der Unterschied der Quecksilberhöhen in der Röhre *abd* im Kasten, so wie die Höhe des Wassers in dem geschlossenen Schenkel gemessen; und eben so die Höhen des Quecksilbers in dem Druckmesser *opq* und dem Barometer *rst* Fig. 1 und 4.

Ein besonderer Vorzug des beschriebenen Apparats besteht darin, dafs er nicht nur anwendbar ist für die Messung der Spannkräfte die geringer sind als der Druck der Atmosphäre, sondern auch für solche die höher sind. Es mufs hierfür nur die Luftpumpe so eingerichtet seyn, dafs man mit ihr nicht nur verdünnen, sondern auch verdichten kann, was die hier üblichen, mit dem sogenannten Grafsmann'schen Hahn construirten Luftpumpen sehr leicht gestatten. Dann wird die Luft vor der Erwärmung des Kastens *SPR* verdichtet, und wenn die Temperatur constant ist, so lange Luft herausgelassen, bis ihre Spannkraft gleich der der Dämpfe ist. Auf diese Weise habe ich die Spannkräfte über 100° C. bestimmt. Ich war indefs genöthigt die Caoutchouckröhren so einzurichten, dafs sie durch den inneren Druck nicht ausgeblasen wurden. Bei Anwendung des erwähnten Druckmessers *opq* würde man nur bis zu einer Spannkraft von etwas mehr als zwei Atmosphären beobachten können. Wollte man noch höhere Spannkräfte messen, so brauchte man nur das Manometer gegen eines von der Art zu vertauschen, bei welchem der Druck durch die Veränderungen des Volumens einer Luftmasse angezeigt wird; auch würden die Caoutchouck- und Glasverbindungen durch

feste metallische Verbindungen ersetzt werden müssen. Die Röhre *abd*, worin die Dämpfe erzeugt werden, wird man immer, so gut wie die Röhre des Manometers, von hinreichend haltbarem Glase erhalten können. Dann aber würde, wie mir scheint, diese Vorrichtung der vorzuziehen seyn, welche von den französischen Akademikern [1]) angewandt worden, um die Spannkräfte bei höheren Temperaturen zu messen. Denn diese letztere hat, wenn ich nicht irre, keine vollkommen genaue Resultate liefern können; weil die Dämpfe, da wo sie ihren Druck ausübten, trotz der angewandten Vorsichtsmaafsregeln, keine so hohe Temperatur haben konnten, als im Kessel. Ist aber die Temperatur eines Raumes, worin Dämpfe enthalten sind, an verschiedenen Stellen verschieden, so wird ihre Spannkraft immer nur der niedrigsten, oder wenigstens nahe der niedrigsten Temperatur entsprechend seyn können, doch konnte bei der Untersuchung durch die Akademiker nur die Temperatur, im Kessel, also die höchste vorhandene Temperatur beobachtet und zu Grunde gelegt werden. Von diesem Umstande könnten auch die Abweichungen ihrer Resultate von den erst später durch das Commité des Franklin-Instituts in Pennsylvanien [2]) erhaltenen herrühren, wiewohl auch bei diesen nur die Temperatur im Kessel gemessen zu seyn scheint.

Die Berechnung der Spannkräfte des Wasserdampfs aus den mittelst des erwähnten Apparats erhaltenen Beobachtungen ist so einfach, dafs sie kaum der Erwähnung bedarf, ich will indefs ein Beispiel geben.

Am 16. Juni 1843 zeigte das Barometer in dem Glaskasten *HKL* 759,4^{mm} bei 20° C. und der Druckmesser 436,1^{mm}. Die Differenz war also 323,3^{mm}. Diese reducirt auf 0° geben 322,26^{mm} für die Spannkraft der verdünnten Luft. In dem Kasten stand das Quecksilber in

1) *Annales de Chim. et de Phys. Tom. XLIII, p.* 74.
2) *Encyclopaedia Brittannica, Vol. XX, p.* 588 *Steam.*

dem Schenkel der Röhre *abd*, in welchem die Dämpfe waren, 1,65^{mm} höher als in dem andern. Hierzu kommt noch der Druck, den das Wasser in diesem Schenkel ausübte. Die Höhe desselben betrug 2,65^{mm}, der Druck desselben war also gleich einer Quecksilbersäule von 0,20^{mm}. Es war folglich die Spannkraft der Dämpfe um 1,85^{mm} geringer als die der verdünnten Luft; oder $=320{,}41^{mm}$.

Die Temperaturen sind auf die absolute Ausdehnung der Luft bezogen und aus den Angaben des Luftthermometers nach der Formel berechnet, welche ich in der Abhandlung „Ueber die Ausdehnung der Luft in höheren Temperaturen" dafür gegeben habe; [1]) nämlich, mit Beibehaltung der dort gewählten Zeichen:

$$\Theta = \frac{\frac{H'+h'-e}{H+h-e} - 1}{\alpha - \delta \frac{H'+h'-e}{H+h-e}}$$

worin Θ die absolute Ausdehnung der Luft, ausgedrückt in Graden der hunderttheiligen Skale, bedeutet,

$H+h-e$ die Elasticität der in dem Thermometer enthaltenen Luft bei 0°,

$H'+h'-e$ die Elasticität dieser Luft bei der Temperatur Θ,

δ die Ausdehnung des Glases und

α die absolute Ausdehnung der Luft für einen Grad der hunderttheiligen Skale (dort war diese durch $\frac{\alpha}{100}$ bezeichnet).

Die dort angebrachte Correction γ ist fortgelassen, weil sie für die hier vorkommenden Temperaturen einen nicht bemerkbaren Einfluss hat.

Für die Temperatur von 100° C. ist der Kochpunkt des Wassers unter dem Druck von 760^{mm} genommen,

1) Diese Annalen, LVII, 191.

abweichend von jener früheren Arbeit, wo der Kochpunkt unter dem Druck von 28 Zoll Par. zu Grunde gelegt ist. Ich habe hier das metrische Maafs vorgezogen, um eine leichtere Vergleichung meiner Werthe mit den durch Herrn Biot berechneten zu haben. Defshalb ist hier die absolute Ausdehnung der Luft von $0° - 100°$ oder $100\alpha = 0{,}36678$.

Als Mittel aus mehreren Beobachtungen hatte sich die anscheinende Ausdehnung für die in dem Thermometer enthaltene Luft von $0° - 100°$ C. zu 0,36394 ergeben, woraus $\delta = 0{,}0000208$ gefunden wird. [1])

Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Beobachtungen erhalten worden, denen die nach der später pag. 246 angeführten Formel berechneten Werthe beigefügt sind.

No.	Temperatur.	Spannkräfte beobachtet.	Spannkräfte berechnet.	Differenz.	No.	Temperatur.	Spannkräfte beobachtet.	Spannkräfte berechnet.	Differenz.
		mm	mm	mm			mm	mm	mm
1	−6°,61	2,75	2,75	0,00	22	+13°,06	10,48	11,17	+0,69
2	−5 ,31	2,95	3,04	+0,09	23	13 ,10	10,58	11,20	+0,62
3	−3 ,64	3,45	3,45	0,00	24	16 ,82	13,52	14,24	+0,72
4	−0 ,99	4,15	4,21	+0,06	25	23 ,30	21,80	21,29	−0,51
5	0 ,00	4,59	4,525	−0,065	26	23 ,43	21,82	21,38	−0,44
6	—	4,59	—	−0,065	27	23 ,83	22,93	21,99	−0,94
7	—	4,44	—	+0,085	*28	23 ,85	22,24	22,02	−0,22
8	—	4,54	—	−0,015	29	35 ,95	43,96	44,15	+0,19
9	—	4,49	—	+0,035	30	43 ,13	63,58	64,83	+1,25
10	—	4,49	—	+0,035	31	44 ,89	71,01	71,02	+0,01
11	—	4,54	—	−0,015	*32	44 ,90	71,20	71,06	−0,14
*	Mittel	4,525			33	45 ,26	71,90	72,39	+0,49
12	+8 ,01	7,93	7,97	+0,04	34	45 ,46	73,14	73,13	−0,01
13	8 ,05	8,07	7,99	−0,08	*35	45 ,70	73,74	74,04	+0,30
14	8 ,05	8,22	7,99	−0,23	36	45 ,77	73,94	74,31	+0,37
*15	11 ,34	9,43	9,97	+0,54	37	51 ,19	96,35	97,54	+1,19
16	11 ,36	9,38	9,99	+0,51	38	51 ,36	96,48	98,36	+1,88
17	11 ,93	9,88	10,37	+0,59	39	52 ,12	101,40	102,12	+0,72
*18	11 ,98	9,88	10,41	+0,53	40	54 ,16	110,16	112,73	+2,27
19	12 ,07	9,93	10,47	+0,54	41	54 ,24	111,79	113,17	+1,18
20	12 ,72	9,88	10,61	+0,73	42	54 ,54	113,10	114,81	+1,71
21	12 ,31	10,28	10,64	+0,36	43	54 ,64	113,57	115,37	+1,80

No.

1) Diese Annalen, LV, 17.

No.	Temperatur.	Spannkräfte beobachtet.	Spannkräfte berechnet.	Differenz.	No.	Temperatur.	Spannkräfte beobachtet.	Spannkräfte berechnet.	Differenz.
		mm	mm	mm			mm	mm	mm
44	54°,70	114,55	115,70	+1,15	78	84°,29	421,61	420,35	−1,26
*45	54 ,74	114,65	115,92	+1,27	79	84 ,56	426,65	424.86	−1,79
46	54 ,80	115,15	116,26	+1,11	80	84 ,68	427,60	426,88	−0,72
47	54 ,83	115,35	116,42	+1,07	81	84 ,99	428,89	432,13	+3,24
48	55 ,39	118,61	119,59	+0,98	82	85 ,12	431,05	434,34	+3,29
49	55 ,39	118,86	119,59	+0,73	83	85 ,32	434,44	437,77	+3,33
50	55 ,56	118,93	120,57	+1,64	84	85 ,91	444,69	448,02	+3,33
51	58 ,19	135,45	136,55	+1,10	85	86 ,21	450,64	453,31	+2,67
52	58 ,68	139,13	139,72	+0,59	86	86 ,23	450,54	453,67	+3,13
53	72 ,59	258,28	260,00	+1,72	87	86 ,29	449,90	454,73	+4,83
54	72 ,95	265,34	264,02	−1,32	88	86 ,29	450,04	454,73	+4,69
55	73 ,19	269,74	266,72	−3,02	89	86 ,29	450,70	454,73	+4,03
56	74 ,00	274,63	276,03	+1,40	90	86 ,33	452,05	455,44	+3,39
57	74 ,08	275,60	276,96	+1,36	91	88 ,79	504,27	501,00	−3,27
58	74 ,13	276,53	277,55	+1,02	92	89 ,05	506,96	506,03	−0,93
59	74 ,47	281,57	281,55	−0,02	93	89 ,64	518,07	517,61	−0,46
*60	74 ,83	284,97	285,84	+0,87	*94	90 ,80	542,54	541,01	−1,53
61	75 ,36	288,99	292,27	+3,28	95	91 ,34	553,03	552,20	−0,83
62	75 ,63	290,72	295.59	+4,87	*96	91 ,81	563,50	562,10	−1,40
63	76 ,26	300,44	303,46	+3,02	97	93 ,57	601,56	600,51	−1,05
64	76 ,74	309,55	309,58	+0,03	98	93 ,66	601,08	602,53	+1,45
65	76 ,79	308,97	310,22	+1,25	99	93 ,66	601,78	602,53	+0,75
66	77 ,47	320,41	319,08	−1,33	100	97 ,85	708,50	703,15	−5,35
67	77 ,70	321,01	322,12	+1,11	101	98 ,40	722,91	717,35	−5,56
68	78 ,33	330,13	330,58	+0,45	102	98 ,90	736,90	730,46	−6,44
69	78 ,72	332,01	335,91	+3,90	103	99 ,03	739,40	733,90	−5,50
70	81 ,77	379,54	380,17	+0,63	104	99 ,39	743,56	743,49	−0,07
71	81 ,89	382,18	382,01	−0,17	105	99 ,40	743,10	743,76	+0,66
72	81 ,95	385,34	382,93	−2,41	106	99 ,47	745,22	745,64	+0,42
73	82 ,12	384,33	385,55	+1,22	107	99 ,66	746,99	750,76	+3,77
74	82 ,12	385,85	385,55	−0,30	108	100 ,52	780,06	774,29	−5,77
*75	82 ,25	387,15	387,56	+0,41	109	100 ,87	779,73	784,07	+4,34
76	82 ,84	397,82	396,81	−1,01	110	104 ,64	901,70	895,83	−5,87
77	84 ,26	420,37	419,85	−0,52	111	104 ,68	904,15	897,08	−7,07

Es mag auffallend erscheinen, dafs die Beobachtungen noch so grofse Schwankungen darbieten. Allein wenn man bedenkt, dafs 0°,1 C., wenigstens in den Temperaturen über 50° C., schon einen Unterschied der Spannkraft von etwa 2^{mm} bedingt, so möchte schwerlich eine gröfsere Genauigkeit zu erwarten seyn. Zwar ist es möglich die Angaben des Lufttthermometers bis auf 0°,01 C. genau zu erhalten, aber die möglichen Fehler bei diesen Angaben machen so geringe Temperaturunterschiede unsicher.

Aufser solchen in der Beobachtung der Temperatur begründeten Fehlern giebt die Methode selbst noch zu folgenden anderen Veranlassung. Zunächst ist das Einstellen eines Fernrohrs auf eine Quecksilberkuppe durch Spiegelung stets unsicher. Dann bleibt bei der Führung des Fernrohrs längs des Kathetometers die Achse desselben nicht vollkommen parallel. Diesen letzteren Uebelstand habe ich dadurch geringer gemacht, dafs ich das Fernrohr immer zu hoch einstellte, dann an das Kathetometer festklemmte, und mittelst der Mikrometerschraube allmählig herabliefs, bis der Faden die Quecksilberkuppe berührte, überhaupt die Mikrometerschraube beim Einstellen immer in demselben Sinne wirken liefs. Mit dieser Vorsicht betrug die Summe der Fehler aller sieben zu einer Beobachtung gehörenden Ablesungen nicht mehr als höchstens 0,15^{mm}, innerhalb welcher Grenze alle bei 0° angestellten Versuche fallen. Ferner könnten die Beobachtungen dadurch fehlerhaft seyn, dafs es mir nicht gelungen ist das angewandte Wasser vollständig von Luft zu befreien; weder durch ununterbrochenes und lange fortgesetztes Kochen, noch auch dadurch, dafs ich es noch fast kochend durch das Quecksilber in die Höhe steigen liefs. Dieselbe Schwierigkeit hat auch schon Watt und nach ihm Southern erfahren. [1]) Bei gewöhnlicher Temperatur war unter dem Druck der Atmosphäre zwar keine Luft sichtbar, aber wenn durch Verminderung des Drucks und Temperaturerhöhung die Dämpfe sich gebildet hatten, so blieb nach erfolgter Abkühlung ein Luftbläschen über dem Wasser zurück, das indefs unter dem Druck der Atmosphäre nur etwa 0,5^{mm} im Durchmesser hatte. Nach einigen Stunden war dasselbe stets verschwunden und vom Wasser absorbirt. Wenn dann der Versuch wieder begann, so zeigte sich gewöhnlich die oben erwähnte plötzliche Dampfentwicklung.

1) Robison, *System of Mech. Phil. II,* 31 und 170.

Da der Raum, der von den Dämpfen in dem Rohre *abd* eingenommen wurde, in meinen Versuchen nie kleiner als 7 Cub. Cent. war, so nahm das Luftbläschen bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre höchstens 0,00001 dieses Raumes ein. Es konnte daher die Spannkraft des Dampfes hierdurch selbst bei 105° C., der höchsten angewandten Temperatur, kaum um 0,000014 zu grofs ausfallen.

Endlich liegt die vorzüglichste Fehlerquelle dieser Versuche darin, dafs es nicht möglich ist das Luftthermometer und die Dämpfe absolut derselben Temperatur auszusetzen. Daher weichen die Beobachtungen bei 0°, die im schmelzenden Eise gemacht wurden, wo also die Temperatur ganz constant blieb und kein Luftthermometer nöthig war, so wenig von einander ab.

Vergleicht man die gefundenen Werthe mit Dalton's älteren Angaben, die theils durch die Beobachtung des Kochpunkts unter der Glocke der Luftpumpe, und theils durch direkte Messung der Spannkräfte entstanden sind, oder mit der von Biot auf Grund derselben berechneten Tabelle, so sieht man, dafs sie von diesen so abweichen, dafs die von mir beobachteten Spannkräfte in den niederen Temperaturen durchweg kleiner sind, ebenso auch in den höheren von 88° C. aufwärts, während sie in den mittleren gröfser ausfallen.

Wiewohl die Spannkraft bei 0° durch die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen verbürgt ist, so weicht dieselbe doch nicht unbedeutend von den Angaben aller früheren Beobachter ab; und wenn auch die Spannkräfte der in der Nähe von 0° liegenden Temperaturen eine Bestätigung dafür darbieten, dafs dieselbe niedriger seyn müsse als man bisher angenommen hat, so ist doch gerade diese Beobachtung für die Aufstellung einer Interpolationsformel von so grofser Wichtigkeit, dafs es mir wünschenswerth schien dieselbe noch nach einer andern Methode zu prüfen. Ich wählte defshalb die frü-

here wie sie von Gay Lussac ausgeführt worden; überzeugte mich aber, wie viel bei derselben auf die Berücksichtigung der Capillarität ankomme, wenn man genaue Resultate erhalten will.

Es wurde eine Barometerröhre angewendet, die in ihrem oberen Theile rechtwinklig gebogen war, ganz so wie sie Gay Lussac benutzt hat, nur war dieselbe in der Höhe, in welche die Oberfläche des Quecksilbers fiel, mehr als 0,5 Zoll weit, so dafs hier keine Capillardepression stattfand. Nachdem in den leeren Raum etwas gut ausgekochtes Wasser eingelassen war, wurde der horizontale Theil der Röhre mit Eis umgeben, um dadurch alles Wasser in diesen überdestilliren zu lassen. Dann wurde auch der vertikale Theil des Raumes, in dem die Dämpfe waren, mit Eis umgeben (wiewohl diefs überflüssig war), und darauf die Höhe mit dem Kathetometer abgelesen. Aber hier zeigte sich eben die Schwierigkeit, die Oberfläche in dem Gefäfse zu beobachten. Die verschiedenen Beobachtungen fielen theils niedriger theils höher aus als 4,525, doch erreichten sie niemals den früher angenommenen Werth 5,06. Das Mittel aus denselben würde 4,62 seyn, ich ziehe indefs die nach meiner Methode gefundene Zahl 4,525^{mm} vor, weil die einzelnen Beobachtungen geringere Abweichungen darbieten.

Um aus den beobachteten Werthen die Spannkräfte für die ganzen Grade der Temperatur berechnen zu können, bedurfte es einer Interpolationsformel. Wenn man das Gesetz für die Abhängigkeit der Spannkraft von der Temperatur und allen anderen dabei in Betracht kommenden Gröfsen kennte, so würde man eine theoretische Formel aufstellen können, die gewifs allen anderen vorzuziehen wäre. Aber leider ist dieses Gesetz bis jetzt nicht bekannt. Roche hat eine solche theoretische Formel zu geben versucht, doch sagt der Berichterstatter

der französischen Commission [1]) von den Betrachtungen die ihr zu Grunde liegen, dafs sie sich nicht des Beifalls der Physiker erfreuen könnten. In neuerer Zeit hat Wrede [2]) gleichfalls eine theoretische Formel aufgestellt, allein so sinnreich die Herleitung derselben auch ist, so beruht sie doch auf einigen Hypothesen, die noch nicht hinreichend begründet sind. Ich glaubte defshalb mich mit einer rein empirischen Formel begnügen zu müssen, d. h. mit einer solchen, welche die Werthe der Beobachtungen hinreichend genau wiedergiebt.

Man besitzt gegenwärtig schon eine aufserordentlich grofse Anzahl von Formeln für denselben Zweck. Dafs keine von diesen für meine Beobachtungen passen könne, da ihre Coëfficienten aus anderen Beobachtungen bestimmt sind, ist einleuchtend, aber es fragte sich, welche Form dieser verschiedenen Gleichungen ihnen wohl am besten entsprechen möchte.

Mehrere Prüfungen der von La Place aufgestellten und von Biot [3]) veränderten Form der Gleichung, welche die Spannkräfte durch eine Reihe ausdrückt, die nach steigenden Potenzen der Temperaturen geordnet ist; so wie der von Egen [4]) aufgestellten, welche die Temperatur durch eine Reihe ausdrückt, die nach steigenden Potenzen des Logarithmus der Spannkraft geordnet ist, haben gezeigt, dafs diese Formen nur dann mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen sind, wenn sämmtliche Beobachtungen zur Bestimmung der Coëfficienten benutzt werden. Die Form aber, welche von den französischen Academikern, von Th. Young, Creighton, Southern, Tredgold und Coriolis, und auch in neuester Zeit von dem Bearbeiter des Artikels *Steam* in

1) *Annales de Chim. XLIII*, 105.
2) Diese Annalen, LIII, 223.
3) Biot, *Traité, I*, 273.
4) Diese Annalen, XXVII, 9.

der *Encyclopaedia Brittannica* angewandt ist, und in der die Spannkraft gleich einer Potenz der um eine constante Zahl vermehrten Temperatur multiplicirt mit einem constanten Factor ist, entspricht ihnen, welchen Potenzexponent man auch annehmen mag, weniger gut als die von Roche, August [1]) und Strehlke vorgeschlagene Form, welche auch zugleich die ist, zu welcher die theoretischen Betrachtungen von Wrede geführt haben, und bei der die Spannkraft ausgedrückt ist, durch eine constante Zahl, multiplicirt mit einer andern constanten Zahl, welche in eine Potenz erhoben ist, deren Exponent die Temperatur in Zähler und Nenner enthält, so dafs wenn

e die Spannkraft des Dampfes bedeutet, ausgedrückt in Millimetern, und

t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Skale

$$e = a \cdot b^{\frac{t}{\gamma + t}}$$

ist. Defshalb habe ich diese Form der Gleichung gewählt. Für $t = 0$ wird $e = a = 4{,}525^{mm}$.

Für $t = 100$ wird $e = 760^{mm} = 4{,}525 \cdot b^{\frac{100}{\gamma + 100}}$.

Diese Gleichung giebt eine Relation zwischen b und γ, und es ist nun nur noch übrig eine von diesen beiden Gröfsen aus den Beobachtungen zu bestimmen. Ich habe zu dem Ende die zehn Beobachtungen ausgewählt, die mit einem * in der Tabelle pag. 240 bezeichnet sind, und aus diesen ist γ nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, wodurch sich ergeben hat $\gamma = 234{,}69$ und $\log b = 7{,}4475$. So dafs man erhält

$$e = 4{,}525 \cdot 10^{\frac{7{,}4475\, t}{234{,}69 + t}}\ mm$$

1) Diese Annalen, XIII, 122 und LVIII, 334.

Zum Vergleich habe ich in der oben pag. 240 gegebenen Tabelle die nach dieser Formel berechneten Werthe von e den Beobachtungen beigefügt. Die folgende Tabelle enthält die nach derselben Formel berechneten Spannkräfte für alle ganzen Grade von $-20°$ bis $+118°$ C.

Tafel der Spannkräfte berechnet nach der Formel

$$e = 4{,}525 . 10^{\frac{7{,}4475\, t}{234{,}69 + t}} \text{ mm}$$

t	e	t	e	t	e	t	e	t	e
°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm
−20	0,916	+8	7,964	36	44,268	64	178,397	92	566,147
−19	0,999	9	8,525	37	46,758	65	186,601	93	587,836
−18	1,089	10	9,126	38	49,368	66	195,124	94	610,217
−17	1,186	11	9,751	39	52,103	67	203,975	95	633,305
−16	1,290	12	10,421	40	54,969	68	213,166	96	657,120
−15	1,403	13	11,130	41	57,969	69	222,706	97	681,683
−14	1,525	14	11,882	42	61,109	70	232,606	98	707,000
−13	1,655	15	12,677	43	64,396	71	242,877	99	733,100
−12	1,796	16	13,519	44	67,833	72	253,530	100	760,000
−11	1,947	17	14,409	45	71,427	73	264,577	101	787,718
−10	2,109	18	15,351	46	75,185	74	276,029	102	816,273
− 9	2,284	19	16,345	47	79,111	75	287,898	103	845,683
− 8	2,471	20	17,396	48	83,212	76	300,193	104	875,971
− 7	2,671	21	18,505	49	87,494	77	312,934	105	907,157
− 6	2,886	22	19,675	50	91,965	78	326,127	106	939,260
− 5	3,115	23	20,909	51	96,630	79	339,786	107	972,296
− 4	3,361	24	22,211	52	101,497	80	353,926	108	1006,300
− 3	3,624	25	23,582	53	106,572	81	368,558	109	1041,278
− 2	3,905	26	25,026	54	111,864	82	383,697	110	1077,261
− 1	4,205	27	26,547	55	117,378	83	399,357	111	1114,268
0	4,525	28	28,148	56	123,124	84	415,552	112	1152,321
+ 1	4,867	29	29,832	57	129,109	85	432,295	113	1191,444
+ 2	5,231	30	31,602	58	135,341	86	449,603	114	1231,660
+ 3	5,619	31	33,464	59	141,829	87	467,489	115	1272,986
+ 4	6,032	32	35,419	60	148,579	88	485,970	116	1315,462
+ 5	6,471	33	37,473	61	155,603	89	505,060	117	1359,094
+ 6	6,939	34	39,630	62	162,908	90	524,775	118	1403,915
+ 7	7,436	35	41,893	63	170,502	91	545,133		

II. *Ueber die Kraft welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist; von Demselben.*

Vorher habe ich pag. 236 erwähnt, dafs das Wasser in dem ausgekochten Schenkel der *U* förmigen Röhre *abd* gewöhnlich nicht früher in Dampfgestalt überging, als bis es sich unter einem Drucke befand, der um mehre Zoll Quecksilber niedriger war als der, welcher der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entsprach, dafs aber dann die Dampfbildung plötzlich und mit grofser Heftigkeit eintrat. Diese Erscheinung hat, wie ich erst später gefunden habe, auch schon Watt [1]) und nach ihm Southern in ganz ähnlicher Art bei den Barometerröhren beobachtet, die sie zu ihren Versuchen anwandten. Allein weder sie noch sonst Jemand hat seitdem eine Folgerung aus diesem Phänomen gezogen.

Offenbar aber war hier die zur Entwicklung des Dampfes nöthige Kraft gröfser als die Spannkraft des Dampfes bei der vorhandenen Temperatur. Wollte man annehmen, dafs in Folge der Anziehung zwischen Glas und Wasser die Dampfbildung erschwert worden sey, so ist nicht einzusehen, warum alsdann sich nicht die Theile des Wassers von einander trennten, um so mehr als dasselbe stets in solcher Quantität vorhanden war, und einen so grofsen Raum einnahm, dafs die Anziehung des Glases sich unmöglich auf die inneren Theile desselben erstrecken konnte.

Es bleibt defshalb nur übrig anzunehmen, dafs die Kraft, welche zur Erzeugung des Dampfes erfordert wird, defshalb gröfser sey als seine Spannkraft, oder die Kraft

1) Robison, *System of Mechan. Phil. II,* 31 u. 170.

welche er zu seinem Bestehen nöthig hat, weil die Cohäsion der Flüssigkeit, auf welcher ihr tropfbarer Zustand beruht, überwunden werden mufs.

Dafs die Cohäsion bei der Dampfbildung aufgehoben werden müsse, ist schon früher ausgesprochen worden, aber man hat sie für ganz unbedeutend erachtet und vernachlässigt. Defshalb hat auch Niemand die Folgerung daraus gezogen, dafs das Theilchen der Flüssigkeit, das sich in Dampf verwandeln soll, stets eine höhere Temperatur haben müsse als der Spannkraft der Dämpfe bei der vorhandenen Temperatur entspricht.

Wenn die Flüssigkeit nur verdunstet, wird es nicht möglich seyn zu beobachten, ob sie eine höhere Temperatur habe, als der entweichende Dampf, weil die Verdunstung nur von der Oberfläche ausgeht, und der tiefere Theil der Flüssigkeit eine ganz andere Temperatur haben kann. Auch wird selbst an der Oberfläche die Flüssigkeit nicht viel wärmer seyn können als der Dampf, weil da, wo sie mit Luft in Berührung ist, ihre Theile nicht mit eben so grofser Kraft zurückgehalten werden als im Innern, wo jedes Theilchen von allen Seiten mit gleichartigen Theilchen umgeben ist. Defshalb trat auch die oben erwähnte Erscheinung niemals ein, wenn über dem Wasser sich eine Luftblase befand, selbst wenn diese noch so klein war.

Bei dem Kochen hingegen, wo die Dampfbildung vom Boden ausgeht, wird die Flüssigkeit stets wärmer seyn als der sich entwickelnde Dampf. Am deutlichsten zeigt sich diefs bei den kochenden Salzlösungen. Bei diesen ist die Cohäsion zwischen Wasser und Salz gröfser als zwischen den Theilen des Wassers unter sich, defshalb ist auch eine höhere Temperatur erforderlich um diese Cohäsion zu überwinden. Aufserdem mufs der Dampf, so lange er noch in der Salzlösung ist, eine dieser hohen Temperatur entsprechende Spannkraft behalten, sonst würde er durch die Anziehung des Salzes wie-

der tropfbar werden. Dieſs geht schon daraus hervor, daſs durch Einbringen eines Salzes, z. B. Soda zu dem in dem leeren Raum eines Barometers befindlichen Wasser, die Spannkraft desselben sich sogleich vermindert. [1]) Um dieſs aber noch überzeugender darzuthun, habe ich in die Röhre *abd*, welche zur Erzeugung des Dampfes benutzt wurde, Wasser gebracht und sie einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Die hierbei entstandenen Wasserdämpfe hatten eine Spannkraft gleich dem Druck der Atmosphäre. Lieſs ich nun aber eine Auflösung von Kochsalz zu dem Wasser treten, so verminderte sich sogleich die Spannkraft der Dämpfe und zwar um mehrere Zoll Quecksilber.

Ebenso leitete ich die Dämpfe von kochendem Wasser, die eine Temperatur von 100° C. hatten, in eine Auflösung von Kochsalz, die in einem Wasserbade auf 100° C. erhalten wurde. Der Erfolg war, daſs die Salzlösung bis 107° C. erwärmt wurde, wiewohl der erwärmende Körper, die Wasserdämpfe, nicht wärmer als 100° C. waren. Diese aber wurden von der Kochsalzlösung absorbirt, und gaben ihre latente Wärme so lange an dieselbe ab, bis sie eine Temperatur erreicht hatte, bei welcher die Spannkraft der Wasserdämpfe hinreichte, um aufser dem Druck der Atmosphäre auch die Cohäsion zwischen Wasser und Salz zu überwinden, das ist die Temperatur bei welcher die Salzauflösung kocht. Allmählig verdünnte sich die Lösung und damit sank auch ihre Temperatur. Fügte man dann neues Kochsalz hinzu, so stieg dieselbe wieder bis zu dem der neuen Concentration entsprechenden Kochpunkt.

Anders als mit den Salzlösungen verhält es sich mit reinem Wasser, oder jeder anderen reinen kochenden Flüssigkeit. Auch bei diesem muſs das Theilchen, das sich in Dampf verwandeln soll, eine so hohe Tempera-

1) Biot, *Traité de Phys. I, p.* 285.

tur haben, dafs die Spannkraft seiner Dämpfe nicht nur hinreicht den Druck, sondern auch die Cohäsion zu überwinden. Die bei dieser höheren Temperatur gebildeten Dämpfe dehnen sich indefs, da sie von dem vorhandenen Wasser nicht mehr angezogen werden, noch innerhalb der Flüssigkeit aus, entsprechend dem Druck unter dem sie sich befinden. Daher kann die Temperatur von kochendem Wasser nie so hoch seyn als von einer Salzlösung. Aber dennoch hat in der That das kochende Wasser stets eine höhere Temperatur als der entweichende Dampf, wie auch Herr Marcet [1]) vor Kurzem durch Versuche gezeigt hat.

Dafs dieselbe aber gewöhnlich nur sehr wenig höher ist, beruht auf Folgendem:

Wenn eine Flüssigkeit in einem Gefäfse kocht, von dessen Wänden sie stärker angezogen wird als ihre Theile sich unter einander anziehen, so werden sich diese Theile leichter von einander als von den Wänden des Gefäfses trennen. Defshalb kann die Flüssigkeit in solchen Gefäfsen keine höhere Temperatur annehmen, als die, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe hinreicht, um den Druck und die Cohäsion der Flüssigkeit zu überwinden. Diese Temperatur ist die höchste welche die Flüssigkeit unter dem vorhandenen Drucke annehmen kann, und sie würde diese zeigen, wenn man sie könnte in Gefäfsen kochen lassen, die gleichsam aus derselben Flüssigkeit gebildet wären, oder, wie schon gesagt, in Gefäfsen, deren Wände sie überall stärker zurückhalten, als ihre Theile sich unter einander anziehen. Kocht dieselbe hingegen in einem Gefäfs von dessen Wänden sie mit geringerer Kraft zurück gehalten wird als von ihren gleichartigen Theilen, so wird auch nur eine geringere Kraft nöthig seyn, um sie von diesen Wänden, als um sie von ihren gleichartigen Theilen zu trennen, und es wird daher hier

1) Diese Annalen, LVII, 218.

die Dampfbildung leichter erfolgen. Daher ist der Kochpunkt um so niedriger, je geringer die Anziehung der Wände oder irgend eines anwesenden Körpers zur Flüssigkeit ist. Derselbe kann also durch die Wände des Gefäfses wohl erniedrigt, niemals aber erhöht werden, wenigstens nicht über die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde. Man sollte aber glauben, dafs eine glatte metallische Oberfläche, da sie das Wasser stärker anzieht als die Theile des Wassers einander, keine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Kochpunkts herbeiführen müsse, während die Erfahrung das Gegentheil lehrt. Allein wenn man eine metallische Oberfläche, selbst wenn sie ganz vollständig gereinigt ist, in Wasser taucht, so haftet dasselbe zwar im allgemeinen, aber es finden sich stets einzelne Stellen, an denen es nicht haftet, und von denen es sich zurückzieht, wo also die Anziehung zum Wasser geringer ist, als die der Wassertheile zu einander. Ganz ebenso verhält es sich mit Glas, nur wenn dieſs durch kochende Schwefel- oder Salpetersäure gereinigt ist, bildet das Wasser einen continuirlichen Ueberzug, sonst finden sich immer einzelne Stellen an denen es nicht haftet. Daher ist auch in so gereinigten Glasgefäfsen der Kochpunkt, wie Herr Marcet gezeigt hat, oft um 5° C. höher, als die Temperatur der entweichenden Dämpfe, und wahrscheinlich ist dieſs auch die Temperatur bei welcher das Wasser ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich zwar den Kochpunkt nicht um 5° C., was man, wie Herr Marcet anführt, nicht immer leicht erreicht, aber doch um mehre Grade höher gefunden als die Temperatur der entweichenden Dämpfe. Aufserdem habe ich eine Platinschaale durch schmelzendes kaustisches Kali und nachher durch Schwefelsäure zu reinigen versucht, und dadurch ist es mir gleichfalls gelungen den Kochpunkt des Wassers in derselben zu erhöhen, aber doch nicht

so bedeutend als bei dem Glase. Wahrscheinlich liegt dieſs daran, daſs meine Platinschaale schon mehrfach gebraucht, und nicht frei von feinen Rissen und Schrammen war, die hier ähnlich wirkten wie pulverförmige Substanzen. Denn durch diese wird bekanntlich der Kochpunkt am meisten erniedrigt, so daſs durch Einbringen von pulverförmigem Glas oder Metall in kochendes Wasser die Temperatur desselben kaum von der der entweichenden Dämpfe zu unterscheiden ist.

Bedenkt man noch, daſs an jedem hineinfallenden Stäubchen die Adhäsion des Wassers geringer als die Cohäsion seiner Theile ist, und daſs durch die mannigfaltigsten Umstände die Adhäsion der festen Körper verändert wird, so daſs, wie die neusten Entdeckungen zeigen, das Licht, die Wärme, die Elektricität, ja selbst die bloſse Nähe einer anderen Substanz, die Oberfläche eines Körpers so modificiren, daſs die Dämpfe von Wasser und Quecksilber sich an den verschiedenen Stellen verschieden anlegen, so kann es nicht auffallend seyn, wenn die Gegenwart von Metall oder Glas nur in seltenen Fällen den Kochpunkt der Flüssigkeit nicht erniedrigt. Nicht nur nach der verschiedenen Natur der Gefäſse und ihrer Reinheit ist diese Erniedrigung und folglich die Temperatur des Kochpunkts verschieden, sondern auch jedes Stäubchen, das in die Flüssigkeit fällt, ändert die Verhältnisse der Adhäsion, und folglich den Kochpunkt. Aber wenn man die Flüssigkeit auch gegen allen Staub, und die anwesenden Körper gegen jede Veränderung schützt, so schwankt der Kochpunkt doch beständig. Sobald nämlich die Temperatur hoch genug ist, um an irgend einer Stelle die Cohäsion zu überwinden und Dämpfe zu bilden, so dehnen sich diese noch in der Flüssigkeit aus, und indem sie hierbei die dem Drucke entsprechende Spannung und Temperatur annehmen, kühlen sie die Flüssigkeit ab. Kocht diese bei einer Temperatur die um mehre Grade höher ist als die der entweichenden Dämpfe, so ist die

Ausdehnung dieser letzteren bedeutend und die jedesmalige Abkühlung der Flüssigkeit ist dieser Ausdehnung entsprechend, worauf dann wieder eine ziemliche Zeit vergeht bis ihre Temperatur hoch genug ist, um die Cohäsion zu überwinden. Daher schwankt ein empfindliches Thermometer in einer solchen kochenden Flüssigkeit beständig, und das Entweichen der Dämpfe ist stets mit einer Art von Stofsen verbunden. Ist hingegen der Kochpunkt durch die Gegenwart von pulverförmigen Substanzen oder Dräthen nur unbedeutend höher als die Temperatur der entweichenden Dämpfe, so findet auch nur eine unbedeutende Ausdehnung der Dämpfe statt, und während der Kochpunkt fast ganz constant bleibt, ist jedes plötzliche Aufkochen und das Stofsen vermieden.

Es giebt kein älteres und häufiger wiederholtes physikalisches Experiment als Wasser zu kochen, aber dennoch ist der wahre Vorgang hierbei nicht hinreichend bekannt gewesen, und auch jetzt bleibt noch manches unerklärt zurück.

III. *Ueber die Gesetze der Elektromagnete; von M. Jacobi und E. Lenz.*

(Aus dem *Bullet. de la Classe phys. math. de l'acad. de St. Petersb., T. II, p.* 65.)

Zweite Abtheilung.

25) In der ersten Abtheilung [1]) dieser Abhandlung haben wir gezeigt, nach welchen Gesetzen ein gegebener Eisenkern durch den galvanischen Strom magnetisirt wird, und wir haben, wie man sich erinnern wird, das Resultat erhalten: dafs bei einer gegebenen Oberfläche der

1) Annalen, Bd. XLVII, S. 225.

Batterie und einer bestimmten Dicke der Umwicklung, die elektromagnetische Induction eines gegebenen Eisenkerns eines bestimmten Maximums fähig ist. Dieses Maximum selbst kann aber auf sehr verschiedene Weise erreicht werden, wenn nur, wie man aus den für verschiedene Fälle gegebenen Bedingungsgleichungen leicht ersieht, die Batterie so angeordnet ist, dafs der Leitungswiderstand derselben dem Leitungswiderstande des umwickelnden Drathes oder Streifens gleich ist. Es entsteht nun die Frage, welchen relativen Einflufs die Dimensionen des Eisenkerns auf die Quantität des in ihm erregten Magnetismus ausüben, und zwar wollen wir zuerst den Fall betrachten, wo Eisenstangen von gleicher Länge, aber von verschiedener Dicke, elektromagnetisch erregt werden sollen.

VI. Welchen Einflufs hat die Dicke des Eisenkerns auf den in ihm erregten Magnetismus?

26) Die Beobachtungen, welche wir schon früher mit Eisencylindern von verschiedener Dicke angestellt hatten, und welche sich in Tabelle III a und b S. 242 und 243 a. a. O. aufgezeichnet finden, hätten zur Beantwortung dieser Frage beitragen können, wenn nicht hierbei zu beachten wäre, dafs diese Beobachtungen nicht unmittelbar hinter einander angestellt werden konnten. Es waren darüber mehrere Wochen verflossen, während welcher Zeit sich die Angaben des Multiplicators und der Waage verändert haben konnten, da wir nicht im Stande gewesen waren, die Beobachtungen in einem gesonderten Locale, mit fester Aufstellung der Instrumente anzustellen. In der That hatten wir bereits a. a. O. S. 235 bemerkt, dafs die Versuche mit dem Cylinder von zwei Zoll Durchmesser mit den übrigen nicht vergleichbar wären, weil man sich genöthigt gesehen hatte, eine Veränderung an der Waage vorzunehmen, ohne auf die ursprüngliche Einheit wieder zurückgehen zu können. Bei

den früheren Versuchen war der Einfluſs, welchen die Dicke der Cylinder ausübt, in Bezug auf diese selbst, eine Nebenrücksicht gewesen, indem man nur beabsichtigt hatte, das Gesetz: daſs der im weichen Eisen durch galvanische Ströme hervorgerufene Magnetismus, diesen Strömen proportional sey, mit einer allen praktischen Bedürfnissen entsprechenden Genauigkeit, auch auf Eisenstangen von verschiedenem Durchmesser auszudehnen. Indem wir aber der Beantwortung der gegenwärtigen Frage näher traten, fanden wir es nicht nur nothwendig die Versuche mit den Eisencylindern von verschiedenem Durchmesser unter Einwirkung desselben constant erhaltenen Stromes unmittelbar hinter einander anzustellen, sondern auch die Elemente zu vermehren, die zur Entdeckung eines Gesetzes dienen konnten. Die früheren Versuche hatten wir nur mit sechs Eisencylindern angestellt; wir lieſsen daher noch vier andere Cylinder von geringerem Durchmesser anfertigen, so daſs wir jetzt zehn Cylinder von $\frac{1}{6}''$, $\frac{1}{3}''$, $\frac{1}{2}''$, $\frac{2}{3}''$, $\frac{5}{6}''$, $1''$, $1\frac{1}{2}''$, $2''$, $2\frac{1}{2}''$ und $3''$ Durchmesser zu benutzen im Stande waren. Ueber gröſsere Dimensionen hinauszugehen hielten wir nicht für rathsam. Die Beobachtungsmethode war die nämliche wie die, deren wir uns bei den Versuchen der ersten Abtheilung bedient hatten. Es wurden zwei Drathspiralen über einander angewendet, wovon jede auf eine Hülse von Messingblech gewunden war. Diese Hülsen hatten der Länge nach einen Schlitz, um einen in denselben inducirten Strom zu vermeiden. Die unterste Spirale war auf den Cylinder von $3''$ Durchmesser unmittelbar aufgeschoben; die Cylinder von geringerem Durchmesser waren von Holzhülsen umgeben, um immer genau in der Axe der Spiralen erhalten zu werden. Die äuſsere Spirale wurde mit der Batterie, die innere mit dem Inductionsmultiplicator verbunden. Der constante Strom wurde durch 1,3 Gr. an der Waage gemessen. Die Stärke des die Nadel momentan ablenkenden und dem Magnetismus

des

des Eisenkerns proportionalen magnetoelektrischen Stroms, ist, wie man weifs, bei diesen Versuchen dem Sinus des halben Ablenkungswinkels proportional. In der folgenden Tabelle IX. sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Durchmesser der Cylinder, die zweite die beobachteten Winkel, welche die Mittel aus vier Beobachtungen sind, die, wie früher, auch hier jedesmal angestellt wurden, um die Excentricität und die Torsion des Fadens zu eliminiren; die dritte Columne endlich giebt die Magnetismen der verschiedenen Eisenkerne $M = \sin \frac{1}{2}\alpha$.

Tabelle IX.

Durchmesser der Cylinder in engl. Zoll.	Ablenkung α.	Magnetismus d. Eisenkerns $M = \sin \frac{1}{2}\alpha$.
0	6° 42′	0,05834
$\frac{1}{6}$	10 40,5	0,09302
$\frac{1}{3}$	16 45	0,14565
$\frac{1}{2}$	19 34,5	0,17000
$\frac{2}{3}$	23 10,5	0,20086
$\frac{5}{6}$	25 1,5	0,21665
1	26 58,5	0,23323
$1\frac{1}{2}$	35 24	0,30403
2	42 58,5	0,36630
$2\frac{1}{2}$	50 24	0,42577
3	60 45	0,50565

Die erste Beobachtung für den Durchmesser $=0$ wurde ohne Eisenkern angestellt und giebt die magnetoelektrische Induction, welche die elektromagnetische Spirale für sich auf die Inductionsspirale ausübt.

27) Eine zweite Beobachtungsreihe, deren Resultat Tabelle X. enthält, wurde mit denselben Eisencylindern, aber so ausgeführt, dafs die galvanischen Spiralen ihre respectiven Eisenkerne dicht umschlossen, und die mit dem Multiplicator verbundenen Inductionsspiralen unmittelbar darüber gewunden waren. Da aber letztere von

verschiedener Länge waren, so hätte ihr Leitungswiderstand besonders ermittelt und auf die bekannte Weise in Rechnung gebracht werden müssen. Wir zogen es aber vor, alle zehn Inductionsspiralen hintereinander zu einer fortlaufenden Kette zu verbinden, welche immer im magnetoelektrischen Kreise blieb, und so zusammen mit dem Multiplicator einen unveränderlichen Leitungswiderstand darbot. Die galvanischen Spiralen wurden aber, wie sich von selbst versteht, eine nach der andern mit der Batterie verbunden. Es tritt noch der Umstand ein, dafs, da der mit Baumwolle besponnene Drath, der zu den Spiralen benutzt wurde, nicht von genau gleicher Dicke war, man auf den gleich langen Cylindern eine ungleiche Anzahl Windungen erhielt. Da indessen, wie wir wissen, sowohl die galvanische als auch die magnetoelektrische Induction bei gleichen Strömen der Anzahl der Windungen proportional ist, so läfst sich dieser Umstand leicht in Rechnung bringen. Ist nämlich die Anzahl Windungen der Inductionsspirale $=m$, die der galvanischen $=n$, so ist $\frac{M}{m.n}$ die mittlere Wirkung von einer Windung der galvanischen und einer Windung der Inductionsspirale. Die vierte Columne, welche nach der Formel $\alpha = 2\,arc.sin\,\frac{1}{2}\alpha \cdot \frac{10000}{mn}$ berechnet ist, enthält daher die auf eine und dieselbe Einheit gebrachten Ablenkungen, die man erhalten haben würde, wenn jede galvanische und jede Inductionsspirale gerade aus 100 Windungen bestanden hätte. Die fünfte Columne enthält also nicht den unmittelbar beobachteten, sondern den auf die gleiche Anzahl Windungen reducirten Magnetismus der Eisenkerne oder

$$M = \frac{10000}{m.n} sin\,\tfrac{1}{2}\alpha = sin\,\tfrac{1}{2}\alpha'.$$

Es ist noch hinzuzufügen, dafs bei diesen Versuchen der constante Strom nicht an der Waage beobachtet wurde,

sondern dafs man sich hiezu eines Multiplicators bediente, dessen Limbus in $\frac{1}{3}$ Grade eingetheilt war, und an welchem man noch mit Bequemlichkeit 2 — 3 Minuten schätzen konnte.

Tabelle X.

Durchmesser der Eisencylinder in Zoll.	$m.n$	Beobachteter Winkel α.	Corrigirter Winkel α'.	Magnetismus d. Eisenkerns $M = sin\frac{1}{2}\alpha'$.
$\frac{1}{6}$	8556	6° 7′,5	7° 8′	0,06244
$\frac{1}{3}$	7482	11 40,5	15 38	0,13603
$\frac{1}{2}$	7140	13 43,5	19 16	0,16735
$\frac{2}{3}$	7482	17 45	23 48	0,20620
$\frac{5}{6}$	6320	16 36	26 24	0,22841
1	6806	19 31,5	28 52	0,24914
$1\frac{1}{2}$	7140	26 15	37 6	0,31803
2	6970	33 10,5	48 20	0,40946
$2\frac{1}{2}$	6480	37 7,5	58 54	0,49127
3	7482	49 7,5	67 30	0,55558

28) Die in Tabelle IX u. X. enthaltenen Versuche sind auf Tafel IV. Figur 1. graphisch dargestellt worden, und zwar so, dafs die Durchmesser der Cylinder die Abscissen, die ertheilten Magnetismen aber die Ordinaten bilden. Um die Zeichnung nicht zu verwirren sind die Curven über einander gezeichnet, und zwar die graphische Darstellung von Tabelle X. über der von Tab. IX. Ein Blick auf diese Zeichnung lehrt uns, dafs die Curven im Allgemeinen einen gleichen Zug beobachten, der sich einzelner Sprünge ungeachtet gewissermafsen der geraden Linie nähert. Dafs die Curven in aller Strenge gerade Linien seyen, ist kaum vorauszusetzen, indessen wäre doch zu untersuchen, ob nicht die Annahme einer solchen Linie den praktischen Bedürfnissen genügend entspräche. Mit einer solchen Annäherung dürfte man, vorläufig wenigstens, zufrieden seyn, in Betracht der zahlreichen Fehlerquellen, welchen diese Untersuchungen und

die angewandte Methode ausgesetzt sind, und von welchen die wichtigste, alle andern überwiegende Fehlerquelle die ist, welche aus der qualitativen Verschiedenheit der Eisencylinder und dem in ihnen selbst stattfindenden Mangel an Homogenität zuzuschreiben ist. Die sechs Eisencylinder, welche gleichfalls zu unsern frühern Versuchen gedient hatten, waren sorgfältig aus einer und derselben Eisensorte geschmiedet worden, die vier andern aber, von $\frac{1}{6}''$, $\frac{1}{3}''$, $\frac{2}{3}''$ und $\frac{5}{6}''$ Durchmesser, hatte man später, da dieselbe Eisensorte nicht mehr erhalten werden konnte, aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Rundeisen angefertigt. In der That aber sehen wir bei beiden Curven, dafs die mit 1, 4 und 5 bezeichneten Cylinder am meisten von einer regelmäfsigen Richtung abweichen, dafs aber die früher angefertigten Cylinder, so wie der mit 2 bezeichnete von $\frac{1}{3}''$ Durchmesser, nicht *mehr* von der geraden Linie abweichen, als den Beobachtungsfehlern zugestanden werden dürfte, wozu wir aber nicht blofs die Fehler in der Ablesung der Abweichung der Multiplicatornadel rechnen, sondern auch die, welche von der Bestimmung der Durchmesser der Cylinder, von den Schwankungen in der Constanz des Stromes [1]) von möglichen Fehlern bei der Umwicklung und endlich von den Verschiedenheiten im Eisen herrühren. Bei der ersten Versuchsreihe ist aufserdem noch der Abstand der Spiralen von ihrem Eisenkerne zu berücksichtigen, welcher für alle Cylinder verschieden war, und welcher, da er nach Art. 13 u. f. von einigem Einflusse ist, uns zu der zweiten Versuchsreihe veranlafst hatte, bei welcher die Spiralen die Cylinder dicht umschlossen. Indessen zeigt

1) Die Versuche sind im Anfange des Jahres 1838 angestellt worden, wo die constanten Ketten zwar schon bekannt, aber noch nicht recht im Gebrauche waren. Ebenso war der, bei solchen Versuchen unentbehrliche Stromregulator (Volt'agometer) noch nicht erfunden. Die Constanz des Stromes wurde wie früher, durch tieferes oder geringeres Eintauchen der Batterie in die Flüssigkeit, erhalten.

sich bei der graphischen Verzeichnung der beiden Curven keine Verschiedenheit, welche dem letztgenannten Umstande zuzuschreiben wäre.

Wir haben nun unsere Beobachtungen nach der Formel

$$M = y + bx$$

berechnet, wo b der Durchmesser der Cylinder in Zollen, und y und x die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen berechneten Constanten sind. Hierbei mufs es indessen vorläufig ganz und gar dahingestellt bleiben, ob dieses Gesetz der geraden Linie, oder der Annäherung zu derselben, bis zu den äufsersten Extremen der verschwindend kleinen Durchmesser, werde beibehalten werden können. Bei der Berechnung der Constanten haben wir aus den oben angeführten Gründen die Cylinder von $\frac{1}{6}''$, $\frac{2}{3}''$ und $\frac{5}{6}''$ nicht mit hinzugezogen. Die Tabelle XI. enthält die Berechnung der ersten Versuchsreihe nach der Formel

$$M = 0{,}10196 + 0{,}13264 . b$$

und die Tabelle XII. die Berechnung der zweiten Versuchsreihe nach der Formel

$$M = 0{,}08664 + 0{,}15880 . b.$$

Die in der dritten Columne aufgeführten Winkel sind

$$\alpha' = 2\, arc.sin(M).$$

Tabelle XI.

Durchmesser der Cylinder in Zollen.	Beobachteter Winkel α.	Berechneter Winkel α.	Differenz.
$\frac{1}{3}$	16° 45′	16° 48′	— 3′
$\frac{1}{2}$	19 34,5	19 22	+12,5
1	26 58,5	27 8	— 9,5
$1\frac{1}{2}$	35 24	35 2	+22
2	42 58,5	43 6	— 7,5
$2\frac{1}{2}$	50 24	51 24	— 1
3	60 45	59 58	+47

Tabelle XII.

Durchmesser der Cylinder in Zollen.	Beobachteter u. reducirter Winkel α'.	Berechneter Winkel α'.	Differenz.
$\frac{1}{3}$	15° 38′	16° 2′	— 24′
$\frac{1}{2}$	19 16	19 6	+ 10
1	28 52	28 26	+ 26
$1\frac{1}{2}$	37 6	37 54	— 48
2	48 20	47 42	+ 38
$2\frac{1}{2}$	58 54	57 52	+1° 2
3	67 30	68 32	—1 2

Die den beiden angeführten Formeln entsprechenden geraden Linien sind ebenfalls graphisch verzeichnet, und wenn auch die Differenzen die Gröfse der Beobachtungsfehler am Multiplicator bedeutend übersteigen, so können sie dennoch den oben angeführten zufälligen Umständen um so eher zugeschrieben werden, als die Zeichen der Differenzen eine fast regelmäfsige Abwechselung darbieten, so dafs die Curven entweder wirklich gerade Linien sind, oder als ihnen sehr nahe betrachtet werden können. Jedenfalls, und darauf kommt es eben an, ist der Einfluſs der Masse der Cylinder von keiner namhaften Bedeutung, besonders wenn man von Cylindern sehr geringen Durchmessers abstrahirt, so dafs wir für die meisten praktischen Bedürfnisse den Satz annehmen können:

Dafs bei massiven Eisencylindern von gleicher Länge und von mehr als $\frac{1}{3}$″ Durchmesser, die durch galvanische Ströme von gleicher Stärke und durch Spiralen von einer gleichen Anzahl Windungen ertheilten Magnetismen, den Durchmessern dieser Cylinder proportional sind.

Wir können nicht umhin, bei dieser Gelegenheit an die bekannten Barlow'schen Versuche zu erinnern, wonach die magnetische Induction des weichen Eisens durch den terrestrischen Magnetismus, nicht von der Masse, sondern nur von der Oberfläche abhängt, und derjenigen

Versuche zu erwähnen, welche Herr Professor Parrot in Dorpat, und einer von uns angestellt hatten. Auch diese Versuche (*s. Bulletin scientifique, Tom. I, p.* 121, *Tom. II, p.* 37) haben zu analogen Resultaten geführt.

Es geht nun aus unserm Gesetze hervor, dafs wenn es sich darum handelt, Inductionsströme durch elektromagnetische Erregung des weichen Eisens zu erzeugen, es in ökonomischer Beziehung vortheilhaft ist, sich der Eisenstangen von gröfserer Anzahl aber von geringerem Durchmesser zu bedienen, statt nur eine einzige Eisenstange, aber von vielfachem Durchmesser, zu wählen, vorausgesetzt nämlich, dafs man auf eine gewisse Länge beschränkt ist. Soll z. B. ein $n$facher Magnetismus erzeugt werden, so bedürfte man im erstern Falle nur eines $n$fachen, im letztern Falle aber eines n^2fachen Gewichts an Eisen.

29) Es wäre nun wohl wünschenswerth gewesen, auch den freien Magnetismus der Endflächen dieser Eisenstangen von verschiedenem Durchmesser untersuchen und vergleichen zu können. Indessen setzten sich allen den bekannten Methoden, welche bei solchen Untersuchungen angewendet werden könnten, so viele materielle Schwierigkeiten entgegen, dafs kaum mit einiger Sicherheit genaue Resultate erwartet werden können. Auf der andern Seite scheint übrigens eine solche Untersuchung vorläufig entbehrt werden zu können, da sie gewissermafsen nur zur Controle unseres oben ausgesprochenen Gesetzes dienen würde. Da wir nämlich annehmen können, dafs die totalen Quantitäten des entwickelten Magnetismus, die wir gemessen haben, auf die Oberfläche unserer Cylinder gleichartig verbreitet sind, so dafs jedes Element der Oberfläche, das von der Grundfläche gleich weit entfernt ist, auch einen gleichen Magnetismus besitzt, so ist kein Grund vorhanden, warum nicht am Umfange dieser Grundflächen dasselbe stattfinden müsse. Wir können hierbei ganz von der Art und Weise der Verthei-

lung abstrahiren, welche der Länge nach stattfindet, und da diese bei allen Cylindern gleich ist, auch annehmen, dafs der freie Magnetismus der Ränder sich gleichfalls wie deren Durchmesser verhalten werde, so dafs also z. B. die Tragkräfte dieser Cylinder, wenn man einen Anker an ihre Grundflächen anlegt, sich ebenfalls wie die Durchmesser verhalten werden. Auf diesen Grundflächen selbst wird zwar der freie Magnetismus nicht mehr gleichartig vertheilt seyn, da man aber weifs, dafs die bei Weitem stärkere Wirkung immer am Umfange stattfindet, so dürften die Unterschiede bei der Annahme der Tragkräfte im Verhältnisse zu den Durchmessern nicht sehr bedeutend werden.

Anders verhält es sich aber bei Stangen von verschiedener Länge, bei denen die totalen Quantitäten des entwickelten Magnetismus nicht *allein* abhängig sind von der Anzahl der elektromagnetisch erregten Windungen, wovon man sich leicht durch den stärkern Inductionsstrom überzeugen kann, den man erhält, wenn man an einer mit einer elektromagnetischen und einer magnetoelektrischen Doppelspirale umgebenen Eisenstange einen Anker anlegt. Hiebei genügt es also nicht allein den totalen Magnetismus zu kennen, sondern es erscheint auch nothwendig, das Gesetz von dessen Vertheilung aufzusuchen. Ebenso ist es unumgänglich nöthig den *relativen freien Magnetismus der Endflächen* bei den Stangen von verschiedener Länge experimentell zu untersuchen, weil derselbe, selbst wenn das Gesetz der Vertheilung des totalen Magnetismus bekannt wäre, wahrscheinlich nur auf eine complicirtere Weise aus letzterem abgeleitet werden könnte. Eine solche Untersuchung konnte, unabhängig von den über die Vertheilung, zu Resultaten führen; bot auch in Bezug auf die anzuwendende Methode nicht so viele Schwierigkeiten dar, da Stangen von gleichem Durchmesser verglichen werden sollten; war endlich dringend, der praktischen Zwecke wegen, die man

daran knüpfen wollte. Wir lassen daher diesen Theil unserer Untersuchungen zunächst folgen, obgleich wir dadurch etwas von der Ordnung abweichen, in welcher sie wirklich angestellt worden sind.

VII. Ueber den freien Magnetismus der Endflächen elektromagnetisch erregter Eisenstangen von gleichem Durchmesser und ungleicher Länge.

30) Die zur Untersuchung des freien Magnetismus magnetischer Stäbe von andern Physikern bisher angewandten Methoden, fanden wir aus Gründen, die es hier zu entwickeln kaum nöthig ist, für unsern Fall nicht anwendbar. Wir bedienten uns daher einer besonderen indirekten Methode, welcher die folgende Hypothese zum Grunde liegt. Wenn man an einem Magnetstabe einen Anker von weichem Eisen anlegt, ein Fall der übrigens in der Praxis am häufigsten vorkommt, so können wir annehmen, dafs die Menge der zerlegten magnetischen Materie, oder der totale Magnetismus, der in diesem weichen Eisen entwickelt wird, proportional ist dem freien Magnetismus der Stelle des Magnetstabes, an welche der Anker angelegt worden. Diese Annahme ist einfach und dürfte wohl kaum einen Widerspruch erfahren, denn da die Umstände in allen Fällen gleich sind, so kann von jeder Art und Weise der Vertheilung im weichen Eisen abstrahirt werden; ja selbst wenn der freie Magnetismus der berührten Stelle des Stabes durch das Anlegen des Ankers modificirt werden sollte, so kann bei einer solchen Modification der ursprüngliche freie Magnetismus nicht gut anders als in Form eines constanten Factors auftreten. Denkt man sich nun ein solches weiche Eisen von einer Inductionsspirale umgeben, so wird im Augenblicke des Abreifsens ein Inductionsstrom entstehen, welcher dem verschwindenden totalen entwickelten Mag-

netismus, und also auch dem freien Magnetismus der berührten Stelle, proportional seyn mufs.

Die Fig. 2. Taf. IV. zeigt das nähere Detail der Anordnung unserer Versuche; *ab*, *cd* sind zwei cylindrische, $1\frac{1}{2}$" dicke Stäbe von weichem Eisen, die auf einem Brette, genau parallel mit einander, stark befestigt sind. Sie sind ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirale aus 0",075 dickem besponnenem Kupferdrathe umgeben, dessen Enden zu den Polen der Batterie geführt wurden, nachdem vorher die in der ersten Abtheilung erwähnten Spiralen der galvanischen Waage eingeschaltet worden, die auf der Zeichnung mit *W*, *W'* bezeichnet sind. Die beiden Anker *ef* und *gh* sind hufeisenförmig und bestehen aus zwei Zoll langen, ebenfalls $1\frac{1}{2}$" dicken, Eisencylindern, die auf ein eisernes Querstück angeschraubt sind. Die Cylinder waren jeder mit drei Lagen dünnen Drathes in 108 Windungen, im Ganzen also mit 432 Windungen, fortlaufend bewickelt. Die beiden Enden wurden zum Multiplicator *M* geführt, an welchem die Inductionsströme auf die frühere Weise gemessen wurden. In dieser Inductionskette war bei *C* zugleich ein Commutator eingeschaltet, um die Richtung des Stromes, behufs der zu jedem Versuche erforderlichen vier Beobachtungen, auf eine leichte Weise verändern zu können. Ebenso wurde nach jeder Beobachtung ein Moderator oder Dämpfer (Art. 5) eingeschaltet, um die Oscillationen der Nadel schnell zur Ruhe zu bringen. Die Anker waren jeder auf ein starkes Brett befestigt, an welchem sich zwei mit vollen Händen anzufassende Handhaben befanden, und die Einrichtung war so getroffen, dafs die Lage des Ankers jedesmal möglichst dieselbe war. Da das Anlegen des Ankers in Bezug auf die Gleichförmigkeit der Inductionsströme dem Abreifsen desselben nachsteht, so wurde immer letzteres gewählt. Die Inductionsströme durch blofses Unterbrechen des galvanischen Stromes zu erzeugen, fanden wir bei diesen Versuchen, des remanenten Magnetismus

wegen, der beim geschlossenen magnetischen Kreise stärker ist als bei einer geraden Stange, nicht für zweckmäfsig. Zu Gehülfen wurden zwei an *a tempo* Bewegungen gewöhnte Militairs genommen. Der Gang der Versuche war nun folgender: Die Stärke des Stromes, den man durch eine Batterie von zwölf Plattenpaaren Platin-Zink in verdünnter Schwefelsäure erzeugte, wurde an der Waage gemessen und durch Heben und Senken der Platten so regulirt, bis derselbe 500 Milligr. betrug. Hierauf wurde auf ein gegebenes Zeichen die Inductionskette durch einen zweiten Beobachter geschlossen, bald darauf das Commando zum gleichzeitigen Abreifsen beider Anker im Momente gegeben, wo der schon an sich sehr unveränderliche Strom genau die angegebene Stärke hatte, und die Ablenkung am Inductionsmultiplicator beobachtet. Unsere Versuche wurden mit sechs Paar Eisenstangen von 3′, $2\frac{1}{2}$′, 2′, $1\frac{1}{2}$′, 1′ und $\frac{1}{2}$′ Länge gemacht. Die Resultate derselben sind in Tabelle XIII. zusammengestellt, wo die erste Columne die Länge der Stangen, die zweite die Anzahl der darauf befindlichen Windungen, die dritte den Ablenkungswinkel α, der immer das Mittel aus vier Beobachtungen war, die vierte, die diesem Winkel entsprechende Kraft $M = \sin\frac{1}{2}\alpha$ und die fünfte endlich diese Kraft dividirt durch die Anzahl der Windungen oder die mittlere Wirkung einer einzigen Windung enthält.

Tabelle XIII.

Länge der Stangen.	Anzahl der Windungen $= n$.	Ablenkungswinkel α.	$M = \sin\frac{1}{2}\alpha$.	$\frac{1000\,M}{n}$
3	946	129° 12′	0,90333	0,955
$2\frac{1}{2}$	789	91 51	0,71823	0,910
2	634	75 20	0,61106	0,964
$1\frac{1}{2}$	474	58 12	0,48633	1,026
1	315	37 33	0,32185	1,022
$\frac{1}{2}$	163	18 58	0,16476	1,011

Die Zahlen in der letzten Columne müfsten nun gleich seyn, wenn die Länge des Eisens keinen specifischen Einfluſs ausübte, oder wenn der Magnetismus der Endflächen allein abhängig wäre von der Anzahl der auf der ganzen Länge verbreiteten Windungen. Dieses scheint nun in der That der Fall zu seyn, obgleich die Differenzen der Zahlen unter sich die Gröfse der Beobachtungsfehler weit überschreiten, denn es ist in diesen Zahlen durchaus nichts erkennbar von einem Einflusse, den die Dimensionen des Eisens haben könnten. Die offenbar stattfindende Vertheilung in zwei Gruppen, so daſs die Zahlen für die drei längeren Stangen und diejenigen für die drei kürzeren, eine genügende Uebereinstimmung unter sich gewähren, während die Differenzen von einer Gruppe zur andern gröfser erscheinen, weisen unzweideutig auf eine Verschiedenheit in der Beschaffenheit des Eisens oder auf andere zufällige Umstände bei den Versuchen hin. Erwägt man noch, daſs wenn wirklich der Magnetismus der Endflächen von der Länge des Eisens auf irgend eine Weise abhängig wäre, dieser Einfluſs nur gering seyn könne, da er durch die anderweitigen Fehlerquellen verhüllt ist, so kann man aus den vorstehenden Beobachtungen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit das Gesetz folgern:

daſs der Magnetismus der Endflächen, bei Elektromagneten die ihrer ganzen Länge nach mit elektromagnetischen Spiralen bedeckt sind, von der Länge dieser Stangen unabhängig ist, und bei gleichen Strömen nur bedingt wird durch die Anzahl der darauf befindlichen Windungen.

Dieses Gesetz ist für die Construction der Elektromagnete von äuſserster Wichtigkeit, und bezeichnet scharf den Standpunkt, von welchem aus man die bestimmten Zwecken entsprechenden Anordnungen solcher Magnete zu treffen habe.

31) Aber um die absolute Wichtigkeit der Win-

dungszahl und den verschwindenden Einfluſs der Länge noch evidenter zu machen, haben wir noch eine andere Versuchsreihe angestellt, bei welcher auf die Enden der sechs Paar früher gebrauchten Eisenstangen zwei Zoll lange kupferne Hülsen aufgesteckt wurden, wovon jede mit 240 Windungen des früheren Drahtes bedeckt war. Jede dieser Stangen konnte also durch dieselbe Anzahl, im Ganzen durch 960 elektromagnetische Windungen, hufeisenartig magnetisirt werden. Die gesammte Länge des Drahtes betrug 680 Fuſs, die Stärke des an der Waage gemessenen Stromes 400 Milligr. Da sich bei den einzelnen Beobachtungen an der Inductionsbussole ungewöhnlich groſse Differenzen fanden, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte, so fanden wir es für gut, diese Versuche zu wiederholen, so daſs die Winkel der zweiten Columne der Tabelle XIV. die Mittel aus 8 Beobachtungen sind.

Tabelle XIV.

Länge der Eisenstangen.	Beobachteter Winkel α'.	$M' = \sin\frac{1}{2}\alpha$.
3′	98° 13′	0,75594
$2\frac{1}{2}$	93 10	0,72637
2	92 48	0,72417 [1])
$1\frac{1}{2}$	97 2	0,74915
1	98 28	0,75737
$\frac{1}{2}$	100 33	0,76911

Auch bei diesen Versuchen sind die Zahlen der dritten Columne, besonders mit Rücksicht auf ihre Unregel-

1) In dem Auszuge aus dieser Abhandlung, welchen der Unterzeichnete im Jahre 1840 der Brittish Association zu Glasgow vortrug (siehe Poggendorff's Annalen, Bd. LI) findet sich ein Schreibfehler, indem dort bei der zweifüſsigen Stange die Kraft zu $\sin 43° 24'$ $=0{,}68708$ angegeben war. Nach einer nochmaligen Durchsicht der Originalbeobachtungen fand sich aber $M' = \sin 46° 24' = 0{,}72417$.
Jacobi.

mäfsigkeit als gleich zu betrachten, nur dafs hier mehr wie bei den früheren Versuchen eine allmählige geringe Zunahme der Kraft, zu Gunsten der kleineren Stangen statt zu finden scheint. Im Uebrigen wäre dieses auch nicht zu verwundern, da die relative Lage der elektromagnetischen Spiralen bei den verschiedenen Eisenstangen so bedeutend verschieden ist, und der unbedeckte freie Theil derselben von 2″ bis zu 32″ variirt.

32) Will man die beiden Versuchsreihen unter einander vergleichen, so mufs man sie auf gleiche Ströme und gleiche Windungszahl reduciren, und die in der vierten Columne der XIIIten Tabelle befindlichen Zahlen mit $\frac{960}{n} \cdot \frac{400}{500} = \frac{768}{n}$ multipliciren. In der XVten Tabelle befinden sich in der dritten Columne die so reducirten Zahlen zusammengestellt.

Tabelle XV.

Länge der Stangen.	Magnetismus der Endflächen bei ganz bewickelten Stangen.	Magnetismus der Endflächen, wenn alle Windungen sich an den Enden befinden.
3′	0,73337	0,75594
$2\frac{1}{2}$	0,69930	0,72637
2	0,74022	0,72417
$1\frac{1}{2}$	0,78798	0,74915
1	0,78470	0,75737
$\frac{1}{2}$	0,77628	0,76911
im Mittel	0,75364	0,74702

Diese schöne und bei Versuchen von so complicirter Natur kaum zu erwartende Uebereinstimmung der Mittel aus beiden Versuchsreihen, ermangelt nicht der Wahrscheinlichkeit unseres obigen Gesetzes ein bedeutendes Gewicht zu verleihen. Es bedurfte nämlich nicht einmal sehr zahlreicher Beobachtungen, damit die zufälligen Umstände sich gegenseitig aufhöben, und das Ge-

setz rein hervortreten konnte. Dieses Gesetz können wir aber nun auch in gröfserer Allgemeinheit so aussprechen:

Der Magnetismus der Endflächen gleich dicker Eisenstangen, verhält sich wie die Anzahl der, entweder auf der ganzen Länge gleichmäfsig verbreiteten, oder an den Enden aufgehäuften elektromagnetischen Windungen, multiplicirt mit der Stärke der Ströme.

Oder wenn man das Art. 28 S. 262. entwickelte Gesetz in Bezug auf die Dicke der Eisenstangen mit hinzuzieht:

Der Magnetismus der Endflächen elektromagnetischer Eisenstangen verhält sich wie die Länge des, entweder die ganze Länge der Stangen gleichmäfsig oder nur die Enden derselben umgebenden Drahtes, multiplicirt mit der Stärke der Ströme.

III. Abtheilung.

33) In den beiden vorhergehenden Abtheilungen unserer Abhandlung, so wie in einer frühern Abhandlung „über die Tragkraft der Elektromagnete“ (*Bulletin scientifique, T. V, No.* 17) [1]) findet sich in präcisen Ausdrücken alles zusammengefafst, was auf die Anordnung der Elektromagnete Bezug hat, wenn die Wirkung des freien Magnetismus ihrer Endflächen in Anspruch genommen werden soll. Als Resumé der verschiedenen von uns in allen erforderlichen Rücksichten geführten Untersuchungen, erhält man das interessante und praktisch höchst wichtige Resultat, dafs, *wenn man in Bezug auf Eisenmassen, wie auf Länge und Dicke des umwickelnden Drahtes nicht beschränkt ist, man mit jeder Stärke des Stromes beliebig starke Elektromagnete erzeugen könne.* Denn da die Dimensionen des Eisens an sich, wie wir gesehen

1) Annal. Bd. XLVII, S. 225 u. 401.

haben, auf den Magnetismus der Endflächen von keinem Einflusse sind, und die Anzahl der Windungen unter den oben angegebenen Beschränkungen allein das Bestimmende ist, so sieht man leicht ein, dafs man mit galvanisch aequivalenten Drähten von beliebiger Länge und angemessener Dicke eine jede beliebige Anzahl von Windungen machen, und also auch einen jeden beliebigen starken Grad elektromagnetischer Erregung hervorbringen könne. Hat man einmal die dem Maximo entsprechende Bedingung erfüllt, wonach der Leitungswiderstand des Spiraldrahtes dem Leitungswiderstande der Batterie gleich seyn mufs, so kann man mit demselben Strome oder derselben elektrolytischen Action, vermittelst eines Drahtes von $n$facher Länge und $n$fachem Querschnitte, den Endflächen eines Eisenkerns von n^2facher Oberfläche, einen $n$fachen Magnetismus und also eine n^2fache Tragkraft ertheilen, oder, ohne Verstärkung der Batterie, durch blofse Vermehrung des Gewichts des galvanisch aequivalenten Spiraldrahtes und eine verhältnifsmäfsige Vergröfserung der Oberfläche des Eisenkerns, jede beliebige Tragkraft hervorbringen. Dieser Satz, der nur eine statische Bedeutung hat, an den man aber manche mechanische Folgerungen zu knüpfen gedachte, hat gerade in diesen Beziehungen viel Aehnlichkeit mit dem sogenannten hydrostatischen Paradoxon, oder mit dem Gesetze der bekannten einfachen mechanischen Potenzen.

34) Eine weitere Frage ist nun die, nach der zweckmäfsigsten Anordnung der Elektromagnete, wenn dieselben zur Hervorbringung von Inductionsströmen dienen sollen. Hier zeigen schon oberflächliche Versuche, dafs diese Phänomene keinesweges so einfachen Gesetzen unterworfen sind, als diejenigen, mit deren Untersuchung wir uns bisher beschäftigt hatten. Man nimmt nämlich sogleich wahr, dafs wenn man eine mit einer galvanischen und einer Inductionsspirale bewickelte Rolle auf einen längeren oder kürzeren Eisencylinder schiebt, man beim

Oeff-

Oeffnen des galvanischen Kreises, im ersteren Falle einen viel stärkeren Inductionsstrom erhält, als in letzterem; ja, dafs man schon eine namhaft stärkere Wirkung erhält, wenn man an die Eisencylinder auch nur einen Anker von weichem Eisen anlegt. Diese Verstärkung entsteht nicht etwa dadurch, dafs die Armatur unmittelbar auf die Spirale wirkte, sondern vielmehr weil durch die Armatur eine gröfsere Quantität des magnetischen Fluidums in dem unmittelbar unter der Inductionsspirale befindlichen Theil des Elektromagneten selbst zerlegt wird. Mehr noch verstärkt wird die Wirkung, wenn man statt des weichen Eisens einen Elektromagneten mit entgegengesetzten Polen anlegt. Eine ähnliche Beziehung findet auch da statt, wo die Polarwirkungen in Anspruch genommen werden, bei der Tragkraft nämlich, die, wie man weifs, durch die Masse des angelegten Ankers zum Theil bedingt wird, und die sich ungemein verstärkt, wenn man statt des blofsen Eisens elektromagnetisirtes von derselben Form anlegt. Wir erinnern hierbei an unsere Versuche über die Tragkraft der Elektromagnete (*Bulletin scientifique, T. V, No.* 17) [1]), wo wir die Anziehung der beiden Elektromagnete unter sonst gleichen Umständen ungefähr $4\frac{1}{5}$ Mal stärker fanden, als da, wo das eine Individuum, das als Anker diente, unmagnetisirt blieb. Es geht also schon aus dieser Betrachtung, mehr aber noch aus den vorläufigen Versuchen, die wir im Anhange geben werden, hervor, dafs die ganze Quantität des erregten Magnetismus nicht nur eine complicirtere Function von der Länge des Eisenkerns seyn mufs, sondern nicht minder von der Anordnung der elektromagnetischen Spiralen und der Stelle, wo sie sich befinden, abhängig ist.

35) Denken wir uns einen, entweder ganz oder nur zum Theil mit elektromagnetischen Spiralen bedeckten Eisenkern, der Länge nach senkrecht auf die Axe, in Schichten getheilt, so wird die totale Quantität des zerlegten

1) Annalen, Bd. XXXXVII S. 401.

magnetischen Fluidums der Summe der in den einzelnen Schichten zerlegten Magnetismen gleich seyn. Es kommen also die derartigen Untersuchungen auf die Frage zurück über die wahre Vertheilung des Magnetismus in einem Elektromagneten, und auf die Quadratur der dem Gesetze dieser Vertheilung entsprechenden Curve. Es versteht sich, dafs diese Untersuchung nicht zu verwechseln ist mit der von Coulomb zuerst unternommenen, über die Vertheilung des *freien* Magnetismus in einem Magnetstabe. Bei diesen ist die Rede von der Wirkung des Magnetismus auf einen aufserhalb befindlichen Punkt, bei unseren Untersuchungen aber wollen wir den definitiven Zustand des Gleichgewichts, gewissermafsen die Spannung kennen lernen, die durch die vertheilende Wirkung der magnetischen Partikel unter sich in jedem Querschnitte des Elektromagneten hervorgerufen wird. Es giebt, wie wir glauben, nur ein Mittel diesen Zustand kennen zu lernen und wirklich zu messen, und dieses bietet uns unsere bisherige Anwendung der Inductionsströme dar, die wir erhalten, wenn wir das magnetische Gleichgewicht der Spannung aufheben und durch Unterbrechung des galvanischen Kreises den Magnetismus verschwinden lassen. Wir nehmen an, und unsere bisherigen Versuche haben uns dazu berechtigt, *dafs der gemessene Inductionsstrom proportional ist der ganzen Quantität des magnetischen Fluidums, welches an dieser, unmittelbar unter der Inductionsspirale befindlichen Schicht zerlegt ist.* Wir können aber nicht mit Stillschweigen übergehen, dafs wir uns auch davon überzeugt haben, wie der Einfluſs, den die benachbarten Schichten auf die Inductionsspirale ausüben, zwar existirt, aber, da die Erregung bei geringer Dicke der Umwicklung nur unter einem sehr spitzen Winkel stattfindet, so gering ist, dafs er bei unseren Untersuchungen vorläufig aufser Acht gelassen werden durfte. Von den verschiedenen hierüber angestellten Versuchen wollen wir nur anführen, dafs, als wir eine mit 88 Windun-

gen bedeckte Inductionsspirale in die Verlängerung einer $2\frac{1}{2}'$ langen, äufserst stark magnetisirten Eisenstange dicht an den Pol derselben anlegten, wir nur Spuren eines Inductionsstroms und etwa $0°,6$ Ablenkung am Inductionsmultiplicator erhielten.

Das Verfahren, das wir bei diesen Untersuchungen beobachtet haben, besteht nur darin, dafs wir auf einer elektromagnetisirten Eisenstange eine Inductionsspirale verschoben, und die an jeder Stelle zerlegte Quantität des magnetischen Fluidums durch den erregten Inductionsstrom mafsen. Der Sinus des halben gemessenen Winkels giebt die Ordinate der Curve, welche dem Gesetze der Vertheilung entspricht. Man begreift, dafs die Resultate um so genauer ausfallen, je geringer die Länge der verschiebbaren Inductionsspirale ist, und je mehr Stellen des Eisenkerns zur Untersuchung gezogen werden. Es ist kaum nöthig sich darüber auszulassen, zu welchen mannichfaltigen Untersuchungen auf diesem Gebiete diese eigenthümliche und fruchtbare Methode Veranlassung geben kann.

VIII. Ueber die Vertheilung des magnetischen Fluidums in Eisenstangen, die der ganzen Länge nach mit elektromagnetischen Spiralen bedeckt sind.

36) Die im Nachfolgenden gegebenen Versuche, die, da wir ihnen einen gewissen Umfang zu geben wünschten, mit manchen Weitläufigkeiten verknüpft waren, gehören einer viel späteren Zeitperiode an, als die, welche den Gegenstand der ersten beiden Abtheilungen bilden. Die Mittel, deren wir uns bei Anstellung derselben bedienten, waren deshalb auch vollkommener, und gestatteten, die Ansprüche auf die Genauigkeit unserer Beobachtungen zu erhöhen, was sich namentlich auf die hiebei gebrauchten constanten Batterien und die Anwendung des zur Regulirung des Stromes angewandten Volt'agometers bezieht. Der Zweck dieser Versuche war, die

Vertheilung des magnetischen Fluidums in ganz mit galvanischen Spiralen bedeckten Eisenstangen kennen zu lernen. Die hierbei gebrauchten sieben Eisencylinder hatten $1\frac{3}{4}''$ im Durchmesser, und eine Länge von 4′, $3\frac{1}{2}'$, 3′, $2\frac{1}{2}'$, 2′, $1\frac{1}{2}'$ und 1′. Sie waren alle gut abgedreht, und konnten nach und nach in eine 4 Fuſs lange Messingröhre geschoben werden, auf welche ein, etwa $\frac{3}{4}$ Linien dicker, mit Seide besponnener Kupferdraht in 696 Windungen gewickelt war. Bei Anwendung des 4 Fuſs langen Eisencylinders befand sich diese ganze Spirale im galvanischen Kreise, wurden aber die Cylinder von geringerer Länge gebraucht, so durfte nur ein verhältnifsmäfsiger Theil derselben galvanisirt werden. Man bewirkte dieses dadurch, daſs ein mit dem galvanischen Leitungsdrahte verbundener Stift, der an einem verschiebbaren Arme befestigt war, durch eine Schraube, gegen eine, von ihrer Umwicklung entblöfste und der Länge des Eisenkerns genau entsprechende Stelle der Spirale gepreſst werden konnte. Die Inductionsspirale bestand aus einer, genau einen Zoll langen Messingröhre, die mit 123 Windungen dünnen Drahtes bewickelt, und weit genug war, um mit Bequemlichkeit auf der elektromagnetischen Spirale verschoben werden zu können.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes bedienten wir uns einer sehr constanten Grove'schen Platin-Zink-Batterie von drei hinter einander verbundenen Elementen, deren jedes etwa $\frac{1}{2}$ Quadratfuſs Platinoberfläche darbot. In den galvanischen Kreis war ein Volt'agometer eingeschaltet, um dem Strome auch nicht die geringsten Schwankungen zu gestatten. Dieser letztere war für alle Beobachtungsreihen derselbe, und wurde an einer Tangentenbussole beobachtet, von einer ganz ähnlichen Construction, wie die, deren wir uns bei unseren früheren Versuchen über die Anziehungskraft der Elektromagnete bedient hatten. (*Bulletin scientifique, T. V, p.* 260.) [1]) Die Bussole, an welcher der Inductionsstrom beobach-

1) Annalen, Bd. XXXXVII S. 404.

tet wurde, so wie die Beobachtungsmethode selbst, war dieselbe wie früher. Auch hier wurden immer vier Beobachtungen gemacht, zur Eliminirung der constanten Fehler, weshalb auch eine einfache Einrichtung zur Commutation des galvanischen Stromes getroffen war, um den Eisenkernen eine abwechselnde Polarität zu ertheilen.

37) Die Versuchsreihen, die wir auf diese Weise angestellt haben, bedürfen keiner weiteren Erklärung, da sie in den nachfolgenden Tabellen von Tab. XVI bis XXII zusammengestellt sind. Auch haben wir dieselben, der besseren Uebersicht wegen, auf eine Tafel graphisch verzeichnet, wobei die Ordinaten nach einem Maafsstabe von 0,7 Meter $= r \sin 90^\circ$ aufgetragen sind. Die Abscissenaxe, welche die Länge der Eisencylinder bezeichnet, ist nach verjüngtem Maafsstabe in halbe Zolle getheilt. Die beobachteten Curven sind durch volle Linien, die berechneten aber durch punktirte Linien bezeichnet [1]).

Schon die blofse Anschauung dieser Curven weist eine grofse Aehnlichkeit derselben mit einem Kegelschnitte und namentlich mit einer Parabel nach, weshalb wir auch versucht haben, unsere Beobachtungen nach dieser Curve zu berechnen, welche, wenn sie auf ihre Axensehne bezogen wird, die Form: $z = a - by^2$ erhält, wo z die Ordinate, y die Abscisse, und a, b die aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Constanten sind. Die in den siebenten Columnen der verschiedenen Tabellen berechneten Winkel sind daher: $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin(z = a - by^2)$.

Sowohl die achten Columnen, welche die Differenzen zwischen der Beobachtung und Berechnung enthalten, als auch die Vergleichung der graphischen Verzeichnung beider Curven, zeigen eine sehr schöne Uebereinstimmung mit dieser Annahme, die besonders bei den kleineren Eisencylindern, die indessen auch verhältnifsmäfsig

1) Leider haben wir diese Curven, da sie, selbst auf die Hälfte verkleinert, noch eine ganze Tafel gefüllt haben würden, hier nicht wiedergeben können. *P.*

weniger Beobachtungselemente haben, beinahe nichts zu wünschen übrig läfst. Aus den zweiten und dritten Columnen ersieht man, dafs jedesmal die Magnetismen der von der Mitte gleich weit abstehenden Schichten beobachtet worden sind, wodurch sich aber auch zu gleicher Zeit erweist, dafs bei den meisten dieser Eisencylinder die geometrische Mitte nicht zugleich die magnetische Mitte ist. Die Berechnung würde daher mit den Beobachtungen noch besser übereingestimmt haben, wenn man alle Beobachtungen einzeln hinzugezogen und durch Einführung einer dritten Constanten den Anfangspunkt auf die magnetische Mitte bezogen hätte. Indessen glaubten wir vorläufig uns der daraus entstehenden weitläufigeren Rechnung überheben zu können, da die Annahme, die Curve sey eine Parabel, doch nur als eine empirische zu betrachten ist, so lange nicht die Theorie der magnetischen Vertheilung vollständig entwickelt ist. Die vierte Columne enthält die Mittelwerthe aus den beiden Beobachtungen rechts und links von der Mitte, wonach auch die Curve aufgetragen und berechnet ist. Die Ueberschriften der Columnen geben übrigens die Bedeutung der darin enthaltenen Zahlen an.

Tabelle XVI.

Länge der Stange = 1'. Anzahl der elektromagnetischen Windungen 153.
Berechnung nach der Formel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin(z = 0{,}07173 - 0{,}000339\,y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $= y$ in $\frac{1}{24}$'.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $= \frac{1}{2}\alpha$.			$\sin\frac{1}{2}\alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{24}\alpha' = arc.\sin z$.	Differenz $= \frac{1}{24}\alpha - \frac{1}{24}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden	Beobachtet.	Berechnet.		
0	4° 6',75	4° 6',75	4° 6',75	0,07171	(0,07173)	4° 7'	−0',25
1	—	—	—	—	0,07139	—	—
3	3 55',5	3 57'	3 56',25	0,06867	0,06868	3 56',25	0'
5	3 37',5	3 37',5	3 37',5	0,06322	0,06326	3 37',5	0'
7	3 8',25	3 12'	3 10',125	0,05528	0,05512	3 10'	+0',125
9	2 31',5	2 32',25	2 32',9	0,04416	0,04427	2 32'	+0',9
10,76	—	1 42'	1 42'	0,02967	—	—	—
11	1 27'	—	1 27'	0,02530	0,03071	1 45'	−18'
					$\Sigma = 0{,}33343$.		

Tabelle XVII.

Länge der Stange =1′,5. Anzahl der elektromagnetischen Windungen 228. Berechnung nach der Formel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin(z = 0{,}13549 - 0{,}000314\,y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $= y$ in $\frac{1}{24}$′.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $= \frac{1}{2}\alpha$.			$\sin\frac{1}{2} = \alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin\,z$.	Differenz $= \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden	Beobachtet.	Berechnet.		
0	7°45′,75	7°44′,25	7°45′	0,13485	(0,13549)	7° 47′	2′
1	—	—	—	—	0,13518	—	—
3	7 35′,25	7 36′	7 35′,6	0,13213	0,13267	7 37′	− 1′
5	7 20′,25	7 20′,25	7 20′,25	0,12771	0,12765	7 20′	0′
7	6 53′,25	6 54′	6 53′,6	0,12001	0,12012	6 54′	0′
9	6 22′,5	6 21′	6 21′,75	0,11081	0,11008	6 19′	+ 3′
11	5 39′	5 42′	5 40′,5	0,09888	0,09754	5 36′	+ 4′
13	4 44′,25	4 47′,25	4 45′,75	0,08301	0,08248	4 44′	+ 2′
15	3 36′,75	3 40′,5	3 38′,6	0,06354	0,06491	3 43′	− 4′
17	2 4′,5		—	0,03621	0,04474	2 34′	—
					$\Sigma = 0{,}91537.$		

NB. Die erste Zahl der sechsten Columnen ist nicht bei der Summe Σ mit eingerechnet.

Tabelle XVIII.

Länge der Stange =2′. Anzahl der elektromagnetischen Windungen =303. Berechnung nach der Formel $\alpha' = arc.sin(z = 0{,}20896 - 0{,}000287\,y^2)$.

0	12° 1′,5	12°	12° 0′,7	0,20811	(0,20896)	12° 4′	− 3′,3
1	—	—	—	—	0,20867	—	—
3	11 56′,25	11 51′	11 53′,6	0,20608	0,20637	11 55′	− 1′,4
5	—	—	—	—	0,20178	—	—
7	11 11′,25	11 12′	11 11′,6	0,19412	0,19488	11 14′	− 2′,4
9	—	—	—	—	0,18569	—	—
11	10 3′	10 4′,5	10 3′,7	0,17470	0,17419	10 2′	+ 1′,7
13	—	—	—	—	0,16040	—	—
15	8 27′,75	8 27′	8 27′,4	0,14706	0,14331	8 18′	+ 9′,4
17	7 19′,5	7 17′,25	7 18′,4	0,12717	0,12592	7 14′	+ 4′,4
19	6 4′,5	6 3′	6 3′,7	0,10559	0,10524	6 3′	+ 0′,7
21	4 39′	4 31′,5	4 35′,2	0,07997	0,08225	4 43′	− 7′,8
23	2 36′,75	—	—	0,04557	0,05714	3 16′	—
					$\Sigma = 1{,}84584.$		

Tabelle XIX.

Länge der Stange $=2',5$. Anzahl der elektromagnetischen Windungen $=377$. Berechnung nach der Formel $\alpha' = arc.sin(z = 0{,}28918 - 0{,}000253\,y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $= y$ in $\frac{1}{24}'$	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $= \frac{1}{2}\alpha$, Rechts.	Links.	Mittel aus beiden.	$\sin\frac{1}{2}\alpha = z$. Beobachtet.	Berechnet.	Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin\,z$.	Differenz $= \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
0	16° 41′	16° 43′	16° 42′	0,28736	0,28918	16° 48′	— 6′
1	—	—	—	—	0,28893	—	—
3	—	—	—	—	0,28690	—	—
5	16 22′	16 20′	16 21′	0,28150	0,28286	16 26′	— 5′
7	—	—	—	—	0,27678	—	—
9	15 34′	15 34′	15 34′	0,26836	0,26869	15 35′	— 1′
11	—	—	—	—	0,25857	—	—
13	14 22′	14 22′	14 22′	0,24813	0,24642	14 16′	+ 6′
15	—	—	—	—	0,23226	—	—
17	12 40′	12 38′	12 39′	0,21899	0,21606	12 29′	+ 10′
19	—	—	—	—	9,19789	—	—
21	10 20′	10 18′	10 19′	0,17909	0,17761	10 14′	+ 5′
23	—	—	—	—	0,15534	—	—
25	7 24′	7 18′	7 21′	0,12798	0,13105	7 32′	— 11′
27	—	—	—	—	0,10474	—	—
29	3 10′	—	—	0,05524	0,07741	4 26′	— 1° 16′

$\Sigma = 3{,}20147.$

(Schluſs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die Thermoelektricität einiger Krystalle in Beziehung auf die Anzahl und die Lage der Pole, und den Wechsel der daselbst auftretenden Elektricitäten;*

von Dr. Hankel.

Die HH. P. Riefs und G. Rose haben im LIX. Bande dieser Annalen (S. 353 ff.) einen Auszug aus einer in der Academie der Wissenschaften vorgelesenen Abhandlung über die Pyroelektricität der Mineralien mitgetheilt, der mich zu folgenden Bemerkungen veranlafst.

Die HH. Verf. jener Abhandlung haben zuvörderst die Bezeichnung *Pyroelektricität* nach Brewster's Vorgang gewählt, »weil der Name *Thermoelektricität* auch für eine Klasse von Erscheinungen gebraucht werde, bei denen das Elektroskop keine Anwendung findet,« obwohl sie selbst den letzteren Namen für passender halten. Ich glaube aber, dafs gerade die passendere Bezeichnung beizubehalten sey, weil eben dadurch zugleich zwei nahe verwandte Erscheinungen vereinigt werden. Wenn auch bei den Mineralien der Name Pyroelektricität noch zugegeben werden könnte, so pafst er doch durchaus nicht für die künstlichen elektrischen Krystalle, die, wie z. B. das weinsaure Kali-Natron, schon bei geringer Temperaturerhöhung schmelzen und aufhören elektrisch zu seyn. Die Zusammensetzung mit Pyro- dient aber stets, um eine hohe Temperatur zu bezeichnen.

Noch weniger aber als der Name Pyroelektricität kann die von den beiden Verf. eingeführte Bezeichnung der *analogen* und *antilogen Pole* beibehalten werden. Es soll nämlich der analoge Pol derjenige seyn, welcher beim Steigen der Temperatur positiv ist (also das mathematische Zeichen des Wachsens + hat), beim Sin-

ken der Temperatur aber negativ ist (also das Zeichen der Abnahme —). Auch abgesehen davon, dafs die Bezeichnung des analogen und antilogen Poles durchaus nicht das Wesen der beiden Pole bezeichnet, sondern eine willkührliche ist (nach unserer jetzigen Theorie der Elektricität könnte man ja die jetzt sogenannte negative Elektricität als positive ansehen und mit + bezeichnen, und umgekehrt), läfst sich die Bezeichnung gar nicht anwenden auf den *Boracit* [1]), indem dessen Pole sowohl beim Erwärmen, als auch beim Abkühlen einem *Wechsel der Elektricitäten* unterworfen sind, d. h. die zu Anfang der Erwärmung positiven Pole werden bei weiterer Erwärmung unelektrisch, und dann bei immer noch steigender Temperatur negativ; die zu Anfang der Erwärmung negativen dagegen zeigen sich, nachdem sie unelektrisch geworden sind, zuletzt positiv; eben so zeigt jeder Pol beim Abkühlen nach einander die beiden Elektricitäten. Es ist klar, dafs die Bezeichnung der analogen und antilogen Pole hier nicht pafst, weil der zuerst (bei geringer Wärme) analoge Pol sich weiterhin in den antilogen verwandelt, und umgekehrt.

I. Der Boracit.

1) Ich hatte in meiner Abhandlung über die Krystalle dieses Minerals (diese Annalen, Bd. L S. 482 ff.) angegeben, dafs beim Boracit, aufser den *acht* von Haüy *in den Würfelecken aufgefundenen Polen* noch *sechs andere in der Mitte der Würfelflächen* vorhanden wären. Die HH. P. Riefs und G. Rose dagegen schreiben diese in der Mitte der Würfelfläche sich findende Elektricität einer blofsen Anhäufung und keiner selbstständigen Entwicklung zu, weil sie die daselbst befindlichen Elektricitäten durch Bestreichen mit der Flamme

1) Vielleicht auch nicht auf den *Titanit*, bei dem ich auch früher einen Wechsel der Pole fand. Ich habe mir keine geeigneten Krystalle zu einer neuen Untersuchung bis jetzt verschaffen können.

entfernen konnten. Mir ist es durch dieses angegebene Mittel bei einem mit ziemlich grofsen Dodekaëderflächen versehenen Würfel nicht gelungen, jene Stellen unelektrisch zu finden, so schnell ich auch nach dem Bestreichen mit der Flamme untersuchen mochte, vorausgesetzt, dafs die Temperatur sich noch hinlänglich rasch erniedrigte. Ich setzte ferner, während der Untersuchung der eben genannten Würfel, einen zweiten (nachher zu erwähnenden), und ein Rhombendodekaëder so in feines Bleischrot ein, dafs von den beiden ersteren nur eine Würfelfläche, und von dem dritten nur eine Octaëderecke frei blieb; aber stets fand ich in der Mitte der Würfelflächen und in der Octaëderecke Elektricität, obwohl sämmtliche umliegende Würfelecken durch das Bleischrot ihre Elektricität verloren hatten.

Jeden Zweifel an dem Vorhandenseyn dieser Pole aber werden die von mir in diesen Annalen schon Bd. LVI S. 59 mitgetheilten Versuche heben, auf welche die HH. Riefs und Rose gar nicht geachtet haben. Es heifst an jener angeführten Stelle wörtlich: »Zu allen früheren Untersuchungen dienten entweder das Rhombendodekaëder mit kleinen Würfel- und Tetraëderflächen, oder Würfelkrystalle, deren Kanten ziemlich stark abgestumpft waren. Bei allen diesen Versuchen zeigten sich die elektrischen Pole in den Octaëderecken des Rhombendodekaëders, oder in den, jenen entsprechenden Mitten der Würfelecken nur schwach, dagegen die Pole in den Würfelecken sehr stark. Nicht wenig verwundert war ich, als ich bei der Untersuchung eines kleinen, liniengrofsen Boracitwürfels, dessen Kanten vollkommen scharf, und dessen abwechselnde Ecken nur schwach abgestumpft waren, *die Pole in der Mitte der Würfelfläche mit einer Intensität auftreten sah, welche die Stärke der Pole in den Würfelecken viele Male übertraf.* Die Pole in der Mitte der Würfelflächen unterdrückten in den meisten Lagen des Krystalles die Pole in den Ecken gänzlich,

während bei den früheren Versuchen häufig ein umgekehrtes Verhalten sich fand. Dafs die Würfelecken aber ebenfalls ihre elektrischen Pole besafsen, liefs sich auch im Falle der gänzlichen Unterdrückung derselben noch leicht aus der Stärke und Schwäche der abwechselnden Ecken wahrnehmen u. s. w.«

Eine so starke Anhäufung von Elektricität auf einer glatten, von scharfen Kanten und Ecken rings umgebenen Fläche ist wohl mit den Gesetzen der Elektricität nicht verträglich, da dieselbe, wie auch die HH. Riefs und Rose S. 357 ihrer Abhandlung selbst bemerken, sich stets an Kanten und Ecken anhäuft; es mufs also die in der Mitte der Würfelflächen befindliche Elektricität einer selbstständigen Entwicklung zugeschrieben werden. Von krystallographischer Seite möchte gegen drei elektrische Axen, welche mit den drei rechtwinkligen Axen des Würfelsystems zusammenfallen, nichts einzuwenden seyn. — Die gröfsere oder geringere Stärke dieser Axen scheint übrigens mit der mehr oder weniger vollständigen Ausbildung der Würfelflächen zusammenzuhängen (diese Annalen, Bd. LVI S. 60). — Es giebt also beim *Boracitwürfel sieben polarisch elektrische Axen.*

2) Ich habe in der oben citirten Abhandlung ferner angegeben, dafs *sämmtliche Pole beim Boracit sowohl während der Erwärmung, als auch der Abkühlung einen Wechsel der Elektricität zeigen.* Die HH. Riefs und G. Rose erklären diese Erscheinung nicht für eine der Thermoelektricität zugehörige, sondern leiten sie her aus einer übersehenen, in der Masse des Krystalles stattfindenden Wärmebewegung. S. 378 ihrer Abhandlung heifst es: »Dafs ein Wechsel der Polarität des Krystalles ohne vorangehenden Wechsel der Wärmebewegung stattfindet, ist eine so neue Thatsache, eine so unvereinbare mit der ganzen bisherigen Kenntnifs der Pyroelektricität, dafs sie nur nach sorgfältigster Prüfung hätte angenommen werden können.« Und dennoch nach *wiederholter sorgfäl-*

tiger Prüfung existiren diese Wechsel der Polaritäten, und sind mit unseren bisherigen Kenntnissen von der Thermoelektricität sehr wohl vereinbar; unvereinbar sind sie nur mit der von den beiden Verf. aufgestellten Benennung antilog und analog, die eben defshalb aufgegeben werden mufs.

Wenn die HH. Riefs und Rose auf gleiche Weise experimentirten, wie ich es gethan, d. h. den Krystall in freier Luft abkühlen liefsen, so fanden sie die von mir angegebene Erscheinung des Wechsels im hohen Grade; sobald sie aber den Krystall in Bleischrot einsetzten, so dafs nur eine Ecke desselben mit einer glänzenden Tetraëderfläche frei blieb, fanden sie die Erscheinung nicht, selbst als sie die Erwärmung bis 202° R. [1]) fortsetzten. Ich mufs gestehen, dafs ich nicht begreife, warum sie bei der letzten Art zu experimentiren keinen Wechsel der Polaritäten fanden. Ich habe nach ihrer Weise die Versuche vielfach wiederholt, und stets sowohl beim Abkühlen, als auch beim Erwärmen einen Wechsel der Polarität erhalten. Um völlig gegen allen Irrthum gesichert zu seyn, bat ich auch Hrn. Prof. Schweigger die Versuche zu machen, und auch er sah ebenfalls den Wechsel sehr deutlich. — Durch das Einhüllen des Krystalles in sehr feines Bleischrot ist aber offenbar jeder Wechsel in der Wärmebewegung, wie er in der Luft stattfinden könnte, beseitigt, und dessen ungeachtet erscheint der Wechsel der elektrischen Polaritäten; er gehört also *zum Wesen der Thermoelektricität*, und bildet allerdings eine *neue und höchst interessante Thatsache.* Wahrscheinlich steht derselbe beim Boracit nicht isolirt da; auch beim Titanit fand ich einen solchen Wechsel; doch habe ich wegen Mangel an passenden einfachen Krystallen denselben noch nicht genauer untersuchen können. — Auch der so nahe verwandte, sogenannte Thermomagnetismus bietet uns solche Umkehrun-

1) Eine Erhöhung blofs bis 110° ist zu gering.

gen ohne Wechsel der Wärmebewegung in grofser Anzahl dar.

Endlich wäre es auch wirklich ein höchst sonderbarer Zufall, dafs dieser Wechsel der Polaritäten, wenn er blofs Folge einer übersehenen Wärmebewegung in der Masse des Krystalles wäre, einzig und allein beim Boracit sich zeigte, und nicht auch bei den andern elektrischen Krystallen, wenn sie in freier Luft sich abkühlen, und sich ferner stets mit gleicher Regelmäfsigkeit, sowohl in den Ecken, als auch in den Mittelpunkten der Würfelflächen darstellte, obwohl doch die letzteren sich in Beziehung auf die Wärmebewegung anders verhalten müfsten als die Ecken. Dafs die Umkehrungen nie stattfinden, *wenn der Krystall nicht über* 120° R. *erhitzt wird*, führen die HH. Riefs und Rose an, und dennoch konnte auch diese Beobachtung sie nicht bewegen, die Wechsel als normale Erscheinung anzusehen. Die Erklärung, welche sie davon zu geben suchen, ist, da die Sache sich anders verhält, als sie annahmen, natürlich ungenügend.

Ich würde mit der Mittheilung des Resultates, dafs die Wechsel der Polaritäten wirklich etwas normales sind, und zum Wesen der Thermoelektricität gehören, geschlossen haben, wenn nicht ein von den HH. Riefs und Rose zur Erklärung dieser Wechsel angestellter Versuch mit dem Turmalin noch eine Besprechung nöthig machte. Es heifst S. 380 ihrer Abhandlung: »Die Erscheinung (nämlich das Umkehren der Pole) kann zuerst eintreten, wenn der Krystall an seiner Oberfläche die Wärme besser leitet, als im Innern, und die Erhitzung nicht die ganze Masse desselben zu einer constanten Temperatur gebracht hat .... Auf diese Weise läfst sich die anomale Erscheinung leicht künstlich hervorbringen. Der Turmalin in natürlichem Zustande giebt dieselbe bekanntlich niemals; läfst man aber seine Endigungen an einer Oellampe anschmauchen, so zeigt er sie

im hohen Grade. Ein schwarzer Turmalin $5\frac{3}{4}$ Linien lang, $3\frac{1}{4}$ Linien dick, wurde an beiden Enden mit einer leichten Rufsschicht bedeckt. Nachdem der analoge (d. h. der beim Erwärmen positive) Pol desselben 30 Secunden lang erwärmt worden war, gab er am Elektroskop eine Minute lang starke positive Elektricität, die allmälig bis Null sank, und dann normale negative Elektricität [1]) u. s. w.« Der Versuch ist richtig, aber die Erklärung ist falsch; die HH. Verf. schreiben der Fähigkeit die Wärme zu leiten das zu, was eine Folge der Fähigkeit die Elektricität zu leiten ist. Folgende Versuche werden es bestätigen.

a) Nimmt man einen reinen Turmalin (der meinige war aus dem Zillerthal, und hatte ungefähr dieselben Dimensionen, wie der eben beschriebene), und erhitzt das eine äufserste Ende, z. B. dasjenige, welches beim Erwärmen positiv wird, wenige Secunden in der Flamme einer Spirituslampe, so zeigt es sich sogleich nach dem Herausnehmen negativ, weil die Abkühlung beginnt. Etwas weiter von dem Ende entfernt nimmt aber die Wärme noch zu, weil das erhitzte Ende noch heifser ist, und in der Entfernung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie und mehr vom erhitzten Ende zeigt sich dann noch die positive Elektricität der Erwärmung.

b) Bindet man den Krystall mit seiner Mitte in einen dünnen Draht und läfst ihn völlig berufsen, so erhält man von dem erhitzten Krystall, wenn man den Draht in die Hand nimmt, auch nicht eine Spur von Elektricität. Es leitet also der Rufs die Elektricität der Enden völlig ab.

1) Dafs dieser Versuch mit dem Wechsel der Polaritäten beim Boracit gar nicht zu vergleichen ist, leuchtet ein; ein Pol beim Boracit ist z. B. beim Erwärmen +, dann —; beim Abkühlen entsprechend bei höherer Temperatur +, dann bei niederer —. Hier beim Turmalin findet gar kein solcher Wechsel statt; es ist der Pol beim Erwärmen nicht erst aus + in — übergegangen, und beim Abkühlen dann aus — in +.

c) Reinigt man den Krystall vollständig durch Abwäschen, und läfst z. B. nur das in *a* angegebene Ende berufsen, so ist der Krystall nach dem Zurückziehen aus der Flamme an diesem Ende während 1 Minute und länger positiv, wie es die HH. Riefs und Rose angeben; und erst nach der angegebenen Zeit verwandelt sich die positive Elektricität in die negative. Die erwähnte positive Elektricität findet sich aber nicht blofs an der Spitze, sondern überall, wo man den Rufs berührt. Sie ist keine andere, als die positive Elektricität der sich noch erwärmenden Theile des Krystalles in der Nähe der Ecke, und wird durch den Rufs auch nach der Ecke geleitet, wo sie die anfangs schwächere negative Elektricität der erkaltenden Ecke überwindet. So wie das erkaltende Stück zunimmt, so nimmt auch die negative Elektricität desselben zu, die positive des immer weiter zurücktretenden sich erwärmenden Stücks nimmt ab, daher heben sich beide bald auf, und später waltet dann die negative vor. Diefs ist die Erklärung dieses Versuches, und die Wärmeleitung des Rufses hat gar nichts damit zu thun. Zum Beweise diene noch folgender Versuch.

d) Man wische den eben gebrauchten Krystall ziemlich sorgfältig mit Papier ab, so dafs man nichts von Rufs an dem Krystall sieht. Dessen ungeachtet wird er noch ganz die in *c* beschriebenen Erscheinungen zeigen. Die jetzt noch vorhandene, die Elektricität leitende unendlich dünne Schicht des Rufses läfst sich gewifs nicht als eine Hülle auffassen, welche die Wärme besser leitet, heifser ist als das Innere und die Umkehrung der Elektricität des Poles veranlafst. Wäscht man den Krystall ab, entfernt also jede die Elektricität leitende Schicht, so verhält er sich wieder wie in *a*.

II. Der Topas.

Ich habe in Bd. LVI, S. 37 ff., dieser Annalen sehr ausführliche Versuche über die Elektricität des Topases mitgetheilt, welche den HH. Rose und Riefs auch bekannt gewesen sind, denn sie führen dieselben zu Ende ihrer Abhandlung, S. 389, selbst an. Sie führen dieselben aber blofs an, ohne in der Untersuchung selbst darauf Rücksicht zu nehmen.

Ich habe in derselben *den Unterschied* gezeigt, welcher zwischen den *sibirischen* und *brasilianischen* Krystallen sich findet, und diese elektrische Verschiedenheit zwischen beiden zugleich mit der krystallographischen Verschiedenheit derselben in Beziehung gebracht. Die HH. Riefs und Rose haben auf diesen Unterschied in ihren Untersuchungen gar nicht geachtet, obwohl sie ihn ebenfalls bemerkt haben. Sie führen ihn jedoch blofs an, und lassen ihn als etwas Gesetzloses bei Seite liegen. Dieser Unterschied zeigt sich nämlich in dem *deutlichen Vorhandenseyn einer polarisch-elektrischen Hauptaxe in den sibirischen* Krystallen, welche in den brasilianischen nicht deutlich vorhanden ist, sondern sich oft nur unter günstigen Bedingungen erschliefsen läfst.

Die HH. Riefs und Rose behaupten, dafs diese Hauptaxe beim Topas nicht vorhanden sey, und führen S. 385 und 386 ihrer Abhandlung zum Beweise dafür an, dafs an drei brasilianischen Krystallen die beiden Enden der Hauptaxe beim Erkalten gleichnamig elektrisch (an einem positiv, an den beiden andern negativ) sich zeigten, dafs aber an einem weifsen Topas aus Nertschinsk das mit den Flächen des horizontalen Prisma zugeschärfte Ende beim Erkalten positiv, das andere durch den Bruch gebildete aber negativ gewesen sey. Sie fahren dann fort: »Diese Beispiele genügen, die Gesetzlosigkeit der elektrischen Vertheilung nach der Axe der Säule zu zeigen; zugleich war die Elektricität der Endspitzen nur schwach, während die der Seitenkanten verhältnifsmäfsig

stark auftrat.« Hiezu mufs ich bemerken, dafs sämmtliche *sibirische* Topase in *den Endpunkten ihrer Hauptaxe entgegengesetzte elektrische Pole* zeigen, und dafs bei denselben Krystallen diese entgegengesetzten Pole der Hauptaxe bei weitem *stärker* sind, als die auf den Seitenkanten. Es zeigt sich also zwischen den sibirischen und brasilianischen Topasen ein *beständiger* Unterschied, der offenbar nicht gesetzlos ist. Um nun den Beweis, dafs in der Hauptaxe des Topases keine elektrische Axe liege, noch strenger zu führen, zersprengten die HH. Riefs und Rose zwei Krystalle senkrecht gegen ihre Hauptaxe, und fanden die beiden auf einander passenden Bruchflächen beim Erkalten negativ, und nicht die eine positiv und die andere negativ, wie es hätte seyn müssen, wenn in der Hauptaxe eine elektrische Axe gelegen hätte. Aus der Beschreibung des ersten Krystalls ($14\frac{1}{2}'''$ lang, mit vierflächiger Zuspitzung) läfst sich deutlich errathen, dafs der untersuchte Krystall ein brasilianischer gewesen ist; muthmafslich war es auch der zweite, über dessen Form weiter nichts angegeben ist. Obiges Resultat liefs sich bei brasilianischen Krystallen voraussehen; ein anderes aber würde sich ergeben haben, wenn der angewandte Krystall ein sibirischer gewesen wäre, bei dem die polarisch elektrische Axe in der krystallographischen Hauptaxe vorhanden ist.

Als ich den Versuch mit einem sibirischen Krystall machte, den ich senkrecht gegen seine Hauptaxe zersprengte, so zeigten sich die beiden Bruchflächen *entgegengesetzt elektrisch*, zum Beweise, dafs senkrecht gegen sie eine polarisch elektrische Axe sich befindet.

Wenn in der Hauptaxe des Topases, namentlich des sibirischen, keine polarisch entgegengesetzte elektrische Axe gelegen wäre, so würden auch folgende Versuche unerklärlich seyn, die ich schon in meiner Abhandlung, Bd. LVI S. 39, 40 und 42, angeführt. 1) Stellt man einen sibirischen Topas mit dem abgebrochenen Ende

auf eine leitende Unterlage, so ist beim Abkühlen der ganze Krystall positiv; 2) stellt man ihn auf eine der Zuschärfungsflächen des anderen Endes, so ist fast der ganze Krystall negativ. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung darin, dafs im ersten Falle der negative Pol des abgebrochenen Endes der Hauptaxe abgeleitet wird, wodurch die positive Elektricität des anderen Endes überwiegt. Das Umgekehrte findet statt, wenn eine der Zuschärfungsflächen (des horizontalen Prisma $2\breve{P}\infty$) die leitende Unterlage berührt; es wird dann, obwohl unvollständiger, die positive Elektricität abgeleitet, wodurch dann die negative des anderen Endes überwiegt.

Wenn durch das Angeführte die polarisch elektrische Axe in der Hauptaxe des sibirischen Topases hinlänglich nachgewiesen ist, so möchten auch unter den Versuchen, die ich Bd. LVI S. 45 bis 53 an brasilianischen angestellt habe, sich mehrere finden, die auf das Vorhandenseyn dieser Axe hindeuten, namentlich unter den auf den Krystall III und IV sich beziehenden.

Ich habe ebenfalls schon in der öfter erwähnten Abhandlung die Meinung ausgesprochen, dafs die Ausbildung brachydiagonaler Gestalten, und namentlich des horizontalen Prismas $2\breve{P}\infty$ mit der Stärke dieser elektrischen Axe zusammenhänge, und verweise hier auf das dort S. 55 ff. Angeführte.

III. Auf welche Weise hat man sich die an beiden Enden gleichnamigen elektrischen Axen zu denken beim weinsauren Kali-Natron, Titanit, Topas, Axinit und Prehnit?

Schon im Jahre 1840 machte ich Versuche über das weinsaure Kali-Natron bekannt (diese Annal. Bd. XLIX S. 502), und erwähnte dabei eines Krystalls, der in demselben Bande, Taf. II Fig. 11, abgebildet ist, als ausgezeichnet dadurch, dafs an den gegenüberliegenden Enden zweier auf einander senkrechten Axen sich gleich-

namige Elektricität findet. Ich wufste damals keine andere Erklärung, als ihn für einen Zwilling anzusehen. Eben so bemerkte ich zwei solche an beiden Enden gleichnamig elektrische Axen beim Titanit (Bd. L S. 247), und später dann beim Topas (Bd. LVI S. 44), wo ich auch gleich wieder auf das weinsaure Kali-Natron und den Titanit Rücksicht nahm. Bei dem Topas fand ich die beiden, bei der Abkühlung *positiven Pole in den Endpunkten der Brachydiagonale*, die beiden bei der Abkühlung *negativen* dagegen in *den Endpunkten der Makrodiagonale*. Die HH. Riefs und Rose stimmen in der Lage der positiven Pole mit mir überein; die negativen oder vielmehr den einzigen negativen, den sie annehmen, setzen sie in die Mitte des Krystalls. Eine ähnliche Vertheilung nehmen sie beim Prehnit an, während sie beim Axinit sämmtliche vier Pole wieder in den Umfang legen, wie ich beim Topas es gethan.

Nach meiner Ansicht haben wir es bei allen diesen genannten Krystallen mit *einer und derselben Erscheinung* zu thun, und müssen dieselbe auch offenbar auf einerlei Weise erklären, d. h. also entweder bei allen alle vier Pole in den Umfang legen, oder sie alle als central-polarisch ansehen. Für die erste Erklärung sprechen alle meine Versuche am weinsauren Kali-Natron, am Titanit und am Topas, und die von Riefs und Rose am Axinit angestellten; für die zweite nur die von letzteren am Topas und Prehnit angestellten.

Was die Versuche am Topas betrifft, so erklären die HH. Riefs und Rose die auf den scharfen Kanten (den Endpunkten der Makrodiagonale) sich findende negative Elektricität beim Abkühlen für eine blofse Anhäufung. Wäre die daselbst befindliche Elektricität eine blofse Anhäufung und nicht dort selbstständig erzeugt, so möchte es schwer seyn zu erklären, wie denn diese Anhäufung so stark werden könne, dafs sie fast den ganzen Krystall beherrscht, wie ich eine solche Verthei-

lung der Elektricität, Bd. LVI Taf. I Fig. 12, abgebildet habe. Man braucht nur einen Krystall nach und nach auf alle Seitenflächen zu legen und zu untersuchen, um sich deutlich zu überzeugen, dafs durch Berührung einer scharfen Seitenkante stets negative Elektricität abgeleitet wird. Es genüge hier, mich auf meine früheren Versuche zu beziehen.

Passende Krystalle von Prehnit besitze ich nicht, so dafs ich die Versuche nicht wiederholen konnte; ich bin aber überzeugt, dafs er sich dem Topas ähnlich verhalten wird.

Was aber vor Allem gegen die Annahme der central-polarischen Krystalle spricht und sie *unmöglich* macht (sofern sie einfache Krystalle und nicht Zwillinge sind), ist Folgendes: Es möchte wohl als Grundgesetz in Betreff der elektrischen Krystalle gelten, dafs *jedes Stück eines Krystalls dieselbe Anzahl und Lage der Pole zeigt, wie ein vollständiger Krystall;* eben weil die Krystallbildung und krystallinische Structur nicht etwas blofs örtliches ist, *sondern durch die ganze Masse gleichmäfsig hindurchgeht.* Betrachten wir nun aber ein Stück eines Topases, welches parallel mit der Makrodiagonale abgeschnitten ist, wie es die HH. Riefs und Rose in ihrer Abhandlung, Taf. IV Fig. 15, abgebildet haben, so ist das kleinere Stück *zweipolig*, wie der Turmalin, das gröfsere aber *dreipolig* [1]), wie der Topas. Nehmen wir den Schnitt durch dieselbe Diagonale und durch die Mitte des Krystalls, wie es Fig. 16 derselben Tafel darstellt, so sind beide Stücke nur *zweipolig*, und gleichen ganz dem Turmalin. Dieſs Angeführte halte ich wenigstens für unverträglich mit der Thermoelektricität der Krystalle, und nach meiner Ansicht giebt es keine central-polarischen Krystalle.

Wenn nun aber die vier Pole in dem Umfange lie-

1) Die Zahl *drei* scheint mir auch an sich nicht recht in die elektrischen Verhältnisse zu passen.

gen, also zwei elektrische, an den Enden gleichnamige Axen vorhanden sind, so halten sich diese zwei sich kreuzenden Axen offenbar eben so das elektrische Gleichgegewicht (d. h. die an beiden Enden positive Axe, der an beiden Enden negativen), wie der positive und negative Pol in einer Axe, deren Enden einander entgegengesetzt sind. Ich mache mir davon ungefähr folgende Vorstellung. In der Statik kommt man bei der Zusammensetzung der Kräfte, die auf verschiedene Punkte eines festen Systems wirken, entweder auf eine einzige Resultirende, oder auf ein sogenanntes Gegenpaar [1]), oder auf eine Resultirenden und ein Gegenpaar. Um Gleichgewicht hervorzubringen, ist im ersten Falle eine einzige der Resultirende gleiche, aber entgegengesetzte Kraft nöthig; im zweiten ein Gegenpaar, das ein gleiches Moment hat als das resultirende, aber entgegengesetzt wirkt; und im dritten eine einzelne Kraft und ein Gegenpaar von den angegebenen Beschaffenheiten. An einem elektrischen Krystall sind offenbar die Elektricitäten im Gleichgewicht, und zwar, wenn er nur eine elektrische Axe hat (z. B. der Turmalin), wie zwei einander entgegengesetzte und gleiche Kräfte; wenn er zwei an beiden Enden gleichnamige Axen hat (z. B. der Axinit, das weinsaure Kali-Natron), wie zwei sich im Gleichgewicht haltende Gegenpaare, und drittens, wenn er eine an den Enden entgegengesetzte elektrische Axe, und noch zwei an den Enden gleichnamig elektrische Axen besitzt, wie zwei einzelne entgegengesetzte Kräfte und zwei Gegenpaare, die einander das Gleichgewicht halten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs vielleicht fast sämmtliche Krystalle zu dieser letzten Abtheilung gehören, indem die beiden ersten Abtheilungen nur ganz specielle Fälle sind. — Ich wiederhole, dafs dieses Letztere gewissermafsen nur ein Vergleich seyn soll, wie man sich das elektrische Gleichgewicht zu denken habe.

1) Zwei parallele gleiche, aber entgegengesetzte, nicht auf einen Punkt wirkende Kräfte.

V. *Ueber den durchsichtigen Andalusit aus Brasilien; von W. Haidinger.*

Das Zurückführen von neuen Varietäten auf alte, längst zu den bekannten gezählte Species, besitzt einen besonderen Reiz, vorzüglich wenn jene unter Verhältnissen vorkommen, die es problematisch erscheinen lassen, ob man sie nicht gar als eigene Species bestimmen solle. Dieſs ist vollends dann der Fall, wenn die vollkommensten Varietäten noch mangeln, so wie bisher der vollkommen durchsichtige Andalusit.

Als ich im Frühjahr 1826 in Gesellschaft meines verehrten Freundes, des Hrn. Robert Allan, die Mineraliensammlungen Wiens besuchte, bemerkte ich in dem damaligen brasilianischen Museum, unter Dr. Pohl's Direction, gewisse grüne brasilianische Edelsteine, die, wie die Topase, Chrysoberylle, Turmaline, in abgerundeten Krystallfragmenten gefunden worden waren. Man zählte sie dem Turmalin bei. Allerdings zeigten sie einen auffallenden Dichroismus, aber dieser war nicht in Bezug auf eine einzige rhomboëdrische Axe vertheilt, parallel derselben und senkrecht darauf, sondern die Farbe war grün in Richtungen, welche man senkrecht und parallel einer Axe annehmen konnte, zeigte aber ein reiches Hyacinthroth in gewissen schief gegen die Axe geneigten Richtungen.

Es war damals nicht möglich gewesen, eine vollständige Untersuchung anzustellen; die Forsetzung der Reise führte mich bald wieder von Wien hinweg. Später wurde die mineralogische Abtheilung des Museums mit dem k. k. Hof-Mineraliencabinete vereinigt. Erst neuerlich hatte ich Veranlassung, diesen Gegenstand wieder vorzunehmen, als mir durch amtlichen Auftrag vergönnt war, einige Fragen von wissenschaftlichem Interesse

unserem unternehmenden brasilianischen Reisenden, Hrn. Virgil von Helmreichen, mitzutheilen. Wir dürfen manche interessante Resultate von diesem ausgezeichneten Montanistiker erwarten, der durch einen bereits mehrjährigen Aufenthalt im Lande dazu vorbereitet, mit der besonderen Unterstützung unserer Regierung noch ein Paar Jahre wissenschaftlichen Forschungen, vorzüglich auf einer Reise quer durch Südamerika, weihen wird.

Um ihm genauere Daten über dieses höchst merkwürdige Mineral zu geben, suchte ich nun meine alten brasilianischen Freunde in dem k. k. Hof-Mineraliencabinete wieder auf. Mit der gröfsten Bereitwilligkeit übergab mir auch der k. k. Hr. Custos Partsch mehrere derselben zu den nothwendigen Versuchen. Die optischen Verhältnisse insbesondere stellten sich dabei so wunderbar hervor, dafs ich lange von dem Gesichtspunkte auszugehen vermocht war, ich habe es mit einer neuen Species zu thun, bis mir endlich die Vereinigung mit dem Andalusit gelang. Wenige Varietäten dieses letzteren zeigen einen hinlänglichen Grad von Durchsichtigkeit, um genauere optische Untersuchungen zu gestatten, darunter aber vorzüglich die von Goldenstein in Mähren, eine zuerst von Glocker [1]) hervorgehobene Erscheinung. Nachdem aber einmal diese Uebereinstimmung der vollkommen durchsichtigen brasilianischen Varietäten mit den gewöhnlichen in Quarz eingewachsenen nachgewiesen war, reihten sich die auffallenden Phänomene auch an diejegen an, welche früher keinen Vereinigungspunkt darzubieten schienen.

Die in dem Kataloge des k. k. Hof-Mineraliencabinets, nach Dr. Pohl's Angabe registrirte Localität ist *Rio dos Americanas* in *Minas novas* in der Capitanie von *Minas geraes*, eine sehr ausgedehnte Localität, da sie einen ganzen Flufs begreift. Es ist allerdings nicht leicht, Forschungen auf eine so sehr allgemeine Angabe

1) Grundrifs der Mineralogie, S. 482.

anzustellen, doch ist auch selbst dieses Wenige noch mehr als die Nachweisung, welche Dombey über die ersten peruanischen Euklase mitbrachte, wie dieses Haüy erinnert [1]).

Es fanden sich keine eigentlichen Krystalle darunter, nur Bruchstücke, an den Kanten etwas abgerundet, aber zur Erkennung der regelmäfsigen Formen und zur Orientirung der optischen Phänomene doch sehr glatte, glänzende und regelmäfsige Theilungsflächen, wenn auch durch muschligen Bruch unterbrochen.

Ziemlich genügende Messungen mit dem Reflexionsgoniometer zeigten den Winkel eines wenig geschobenen Prisma's $=90°\ 50'$ und $89°\ 10'$. Diefs stellt die Gränze der Reihe der Orthotype nach der krystallographischen Methode von Mohs vor, oder ∞O. Wir haben daher $\infty O = 90°\ 50'$ als Datum der Beobachtung.

Ich bediene mich hier zur Bezeichnung nicht ganz der Mohs'schen Methode, vorzüglich um die vielfach angefochtenen Zeichen der Addition und Subtraction, + und —, zu vermeiden, wie diefs auch Naumann, mehr dem Geiste, als der Observanz des Meisters folgend, bereits als eine wesentliche Verbesserung eingeführt hat. Den Anfangsbuchstaben O (Orthotyp) statt P (Pyramide) anzuwenden, erscheint empfehlungswerth, um eine gröfsere Verschiedenartigkeit in den Zeichen zu bedingen.

Eine zweite Beobachtung liefs Theilungsflächen in einer gegen die Axe geneigten Lage erkennen, die auf ein horizontales Prisma oder Doma führen, dessen Axe in der Richtung der gröfseren Diagonale der Basis jenes Prisma's ausgedehnt erscheint. Die Flächen treten also, auf die stumpferen Kanten aufgesetzt, als Zuschärfung hervor, und ihr Zeichen wird $\bar{D}$ sein; als ein Doma, welches in den stumpferen Axenkanten des Grund-Orthotypes liegt. Der Winkel an der Stelle der Endkante betrug etwa 109°, doch waren die Beobachtungen ziem-

1) *Traite, T. II p.* 531.

lich schwierig, und nicht so vollkommen, dafs nicht einige Minuten fehlen sollten.

Aus den beiden obigen Daten annähernd berechnet, fand sich das Verhältnifs der Axe und der Diagonalen des Orthotypes O nach der Aufeinanderfolge in den Mohs'schen Schematen:

$$a : b : c = 1 : \sqrt{2{,}03} : \sqrt{1{,}97},$$

die stumpferen und die schärferen Axenkanten, und die Seitenkante der Grundgestalt O, welche hypothetisch angenommen ist, oder:

$$O = 120^\circ\ 30',\ 119^\circ\ 30',\ 90^\circ.$$

Durch die Annahme der Axenverhältnisse modificiren sich nun die Winkel des Prisma's auf $90^\circ\ 51'$, des Doma's auf $109^\circ\ 4'$, wie wir sie nun als Vergleichungsform annehmen.

Die Fig. 8 Taf. II zeigt das Zusammenvorkommen der beiden Formen, nach welchen Theilbarkeit zu beobachten ist, das Prisma $\infty O = 90^\circ\ 51'$ und das Doma $\bar{D} = 109^\circ\ 4'$ mit der Fläche senkrecht auf die Axe. Zur Orientirung entworfen, giebt diese Figur zugleich die Darstellung der gewöhnlichsten Andalusitkrystalle von den verschiedensten Localitäten, von welchen hier insbesondere die grauen pseudomorphen Bildungen von Disthen nach Andalusit, von Lisenz in Tyrol, namhaft gemacht werden mögen.

Die Winkel der Formen wurden bisher angegeben [1]), und sind nun neu revidirt, wie folgt:

Form	bisher	neu
$\bar{D}$	108°	$109^\circ\ 4'$
∞O	$91^\circ\ 33'$	$90^\circ\ 51'$.

Die neuen Winkel sind genauer als die älteren, die ja auch nur annähernd mit dem Handgoniometer bestimmt waren, obwohl auch sie bei vorkommenden vollkomme-

1) Mohs von Zippe, II. Th. S. 334, nach v. Leonhard.

nen Varietäten noch eine kleine Berichtigung zulassen dürften.

Mit den solchergestalt entwickelten regelmäfsigen Formen vergleichen wir nun die optischen Verhältnisse, welche bei dem bedeutenden Grade der Durchsichtigkeit der brasilianischen Varietäten sehr leicht beobachtet werden können.

Man nimmt die Phänomene allerdings schon an den mit rauhen abgeriebenen Oberflächen versehenen natürlichen Geschieben wahr, aber vollkommener doch, wenn man sie in gewissen Richtungen geschliffen und polirt beobachten kann. Mehrere von den Stücken, welche ich untersuchte, wurden auch zu diesem Zwecke vorgerichtet, und sind nun in dem k. k. Hof-Mineraliencabinet aufbewahrt. Wir setzen hier voraus, dafs man solche geschliffene Exemplare vor sich habe, welche die Beobachtung im vortheilhaftesten Lichte zeigen.

Ein Individuum in der Form Fig. 9 Taf. II geschliffen, nämlich blofs von der Fläche senkrecht auf die Axe, und den Flächen $\infty \breve{D}$, parallel der gröfseren, und $\infty \breve{D}$, parallel der kleineren Diagonale des Prisma's von 90° 51′ begränzt, zeigt bei durchfallendem Lichte eine deutliche Verschiedenheit in den grünen Nüancen in den drei verschiedenen, senkrecht auf einander stehenden Richtungen. Senkrecht auf die Fläche $\infty \breve{D}$, oder in der Richtung der kürzeren Diagonale gesehen, erscheint ein schönes gelbliches Oelgrün. Senkrecht auf die Fläche $\infty \breve{D}$, oder in der Richtung der langen Diagonale des Prisma's von 90° 51′ ein etwas schwärzliches Olivengrün, doch beide vollkommen klar. Senkrecht auf die Fläche $0\,O$, oder in der Richtung der Axe des Prisma's, beobachtet man eine Zwischenfarbe zwischen Oelgrün und Olivengrün. Das letztere hat bedeutend mehr Schwarz, das erstere Gelb in seiner Mischung.

Ein Prisma, Fig. 10 Taf. II, senkrecht auf die Axe

und parallel den Seitenflächen des Prisma's von 90° 51′ geschnitten, zeigt durchaus jene Zwischenfärbung, in senkrechter Richtung gegen die Flächen.

Betrachtet man Fig. 10 in gegen die Axe geneigten Richtungen, so erscheint in einer Richtung senkrecht durch die Kanten zwischen $0\,O$ und $\infty\,O$, das ist in den Richtungen senkrecht durch die Flächen des hypothetischen Grundorthotypes O, so wie dieses in der Fig. 11 durch künstliche Flächen dargestellt ist, ein schönes tiefes Hyacinthroth. Die gröfste Tiefe dieser rothen Farbe erscheint gegen die stumpfere Kante y zu, während sie gegen die schärfere x zu etwas abnimmt.

Die Beobachtung durch künstliche Flächen, wie Fig. 12, zeigt Modificationen jener Erscheinung. — In der Richtung $0\,O$, $\breve{D}$, $\infty\,\breve{D}$ gedreht, sieht das Auge durch $\breve{D}$ nur einen schwachen Grad der Erhöhung der rothen Farbe. Die gemischte grüne Farbe durch die Flächen $0\,O$ geht durch eine schwache röthliche Tinte in das Olivengrüne der Diagonalflächen $\infty\,\breve{D}$ über.

Eine viel interessantere Erscheinung bietet das Flächenpaar von $\bar{D}$. Dreht man das Individuum, Fig. 12, in der Richtung von $0\,O$, $\bar{D}$, $\infty\,\bar{D}$, so zieht sich in der Fläche $\bar{D}$ ein heller ölgrüner Streif zwischen tief hyacinthrothen Sectoren hindurch, so dafs der Effect, durch $\bar{D}$ und die gegenüberliegende Fläche gesehen, wie Fig. 13 erscheint. Natürlich lassen sich die Sectoren in jedem der zwei Flächenpaare des Doma's $\bar{D}$ beobachten, Fig. 14. Die Richtungen, in welchen sie erscheinen, schliefsen also einen Winkel mit einander ein.

Sehr auffallend erscheint alles diefs in, zu diesem Zwecke in der erforderlichen Richtung geschnittenen Platten. Je dünner übrigens diese sind, desto weniger deutlich geschieden erscheinen die Farben. Das Roth ist an und für sich schwächer in den rothen Stellen, und in den

grünen werden die durchgehenden rothen Strahlen nicht so vollständig absorbirt.

Besonders schön zeigen sich die rothen Sectoren neben den zu beiden Seiten divergirenden ölgrünen Balken, wenn ein Individuum in der Gestalt einer Kugel geschliffen wird, Fig. 15 Taf. II, oder eines Cylinders, Fig. 16. Vier solche Systeme von grünen Strahlenbündeln mit rothen Sectoren erscheinen bei einer Umdrehung um die längere Diagonale der Basis von *O*.

Die Punkte der möglichsten Annäherung zweier gegenüberliegender rother Sectoren oder die Mittelpunkte der Farbensysteme zeigen die Lage der sogenannten resultirenden optischen Axen, oder derer Linien, parallel welchen in dünnen Blättchen im polarisirten Lichte die ovalen farbigen Ringsysteme beobachtet werden.

Der optische Charakter der Ringsysteme ist derselbe wie der des Kalkspaths, indem unter den gleichen Verhältnissen das schwarze Kreuz am Kalkspath und schwarze Linien in den elliptischen Ringsystemen des Andalusits erscheinen.

Den Winkel, welchen die zwei Axen *no* und *pq* mit einander einschliefsen, fand ich $= 92° 27'$ und $87° 33'$, und zwar in der Lage, wie die 17. Figur darstellt. Die Hauptaxe der Grundgestalt, senkrecht durch $0\,O$ gehend, halbirt den Winkel von $92° 27'$.

Zur Messung beobachtete ich die Aufeinanderfolge der vier Systeme an einem kuglig geschliffenen Krystall, auf einem weifsen Papierschirme vor einem hellen Lichte, und die Uebereinstimmung ihrer Mittelpunkte mit einer der Axe der Bewegung parallelen Linie.

Sir David Brewster hat ein Phänomen, ganz dem vorhergehenden analog, am Dichroit beobachtet. In Allan's Sammlung in Edinburg befand sich ein geschliffenes Exemplar dieses Minerals, an welchem die Richtung der Schnitte durch Brewster so gewählt worden war, dafs die schönen dunkelblauen Sectoren neben den röth-

lichgrauen, durchlaufenden, divergirenden Lichtbündeln genau so erscheinen, wie die rothen und grünen am Andalusit.

Der Andalusit zeigt aber seinen Dichroismus, oder vielmehr Trichoismus, noch auffallender im polarisirten als im gewöhnlichen Lichte. Den Contrast der Farben beobachtet man am besten, wenn die verschiedenen Nüancen neben einander erhalten werden können, wie dieſs bei der einfachen Beobachtung durch ein Stück Doppelspath geschieht, da bekanntlich die zwei Bilder desselben entgegengesetzt polarisirt sind. Man kann bei geringer Stärke ziemlich lange Theilungsgestalten zu diesem Zwecke benutzen, wenn man, wie in Fig. 18, an die geneigten Enden Glasprismen von etwa 18° anklebt. Der durch die Lichtöffnung *L* eintretende Strahl erscheint am andern Ende mit beiden Arten der entgegesetzten Polarisation, und zwar in *O* der gewöhnliche, in *E* der aufserordentliche, wenn bei *a* der stumpfe Winkel des Rhomboëders ist. Man kann auch noch einfacher bloſs ein Stück Papier mit einer kleinen Lichtöffnung auf ein Stück Doppelspath kleben, so daſs die zwei Bilder vollständig gesondert sind. Das Nichol'sche Prisma gewährt nur ein Bild auf einmal, das andere erscheint nach einer Umdrehung desselben um seine Axe von 90°, während welcher das erste verschwindet.

Man beobachtet durch die Kalkspathvorrichtung die Andalusitkrystalle in verschiedenen Stellungen, die Vorrichtung selbst bleibt immer so, daſs der ordentliche Strahl über dem aufserordentlichen erscheint.

Hält man die Axe des Andalusits horizontal hinter die Lichtöffnung, wie in Fig. 19, so erscheint das obere Bild roth, und zwar bei einer Dicke von etwa einer Linie schon so dunkel, daſs es schwarz zu seyn scheint. Nur das hellste Sonnenlicht zeigt noch ein dunkles Blutroth. Das untere Bild ist grün, und zwar je nachdem man die Diagonalen hält, entweder ölgrün oder oliven-

grün, ersteres senkrecht auf $\infty \bar{D}$, letzteres senkrecht auf $\infty \breve{D}$ gesehen.

Giebt man dem Andalusit die Lage Fig. 20 Taf. II, so dafs seine Axe vertical ist, so erscheint das obere Bild grün, das untere roth. Der Contrast zwischen den beiden Farbenschattirungen, den grünen und den rothen, ist so grofs, dafs dieser Versuch zu den interessantesten gehört, die man nur immer in Bezug auf diese Abtheilung von Erscheinungen machen kann.

Begreiflich läfst sich der Versuch auch umkehren; man betrachtet die hellen weifsen Doppelspathbilder durch Andalusitplatten. Bei geringerer Dicke derselben ist die Polarisation wohl noch unvollständig, so dafs nur die Bilder grün oder roth erscheinen. Erst bei der Dicke von etwa einer Linie tritt Schwarz ein, indem das Rothe immer dunkler wird, aber selbst dann ist das grüne helle Bild so klar, dafs man die feinsten Schriftzüge dadurch erkennt. Platten von Andalusit von der erforderlichen Klarheit und Dicke würden daher sehr werthvolle optische Apparate bilden, ganz so, wie die der Axe parallel geschnittenen Platten von Turmalin, aber durch den stärkeren Contrast der vollkommneren Durchsichtigkeit mit dem tiefen Schwarz noch wünschenswerther. Vielleicht gelingt es später in gröfserer Menge dergleichen Varietäten aufzufinden.

Zwei Andalusitplatten in paralleler Stellung zeigen die grüne Farbe, welche ihrer Dicke, beide Platten zusammengerechnet, zukommt. Nur bei einer gewissen Dicke wird alles Roth absorbirt, daher ganz dünne Platten röthlich sind, dickere grün. Legt man zwei ganz dünne Platten in paralleler Stellung auf einander, so entsteht eine mehr grüne Schattirung. Analog bemerken wir auch an den grünen Krystallen oft röthliche Splitter, die sich durch Sprünge davon weggezogen haben.

Die Lage der Axe in der Andalusitplatte läfst sich

sehr leicht durch eine besondere Art von Streifung, Fig. 21, Taf. II, erkennen, welche sie im Innern zeigen, selbst wenn die Flächen ganz vollkommen geschliffen und polirt sind. Man bemerkt nämlich stets deutliche Streifen in einer auf der Axe senkrecht stehenden Richtung, und zwar jeder Zeit, man mag durch zwei entgegengesetzte Flächen des Prisma's ∞O von 90° 51′ hindurchsehen, oder durch die Diagonalflächen $\infty \breve{D}$ oder $\infty \breve{D}$. Sowohl die brasilianische Varietät, als auch die von Goldenstein in Mähren zeigt diese Eigenthümlichkeit.

Zwei Andalusitplatten mit ihren Axen gekreuzt, Fig. 22, zeigen die nach Verhältnifs der Dicke hyacinth- oder blutrothe Farbe, so wie zwei Turmalinplatten gekreuzt diejenige Farbe zeigen, welche man bei der letzteren Species im gewöhnlichen Lichte bemerkt, wenn man in der Richtung der Axe hinsieht.

Andalusitplatten und Turmalinplatten zusammen geben aber die dunkleren Farben in paralleler Stellung, die lichteren in gekreuzter. Es zeigt sich daher in Bezug auf die rhomboëdrische Hauptaxe des Turmalins und die primatische Hauptaxe des Andalusits der gerade entgegengesetzte optische Charakter. Ein vertical gestelltes Andalusitprisma *a* erscheint roth durch ein horizontal gestelltes gleiches Prisma von Andalusit *b*, oder durch eine vertical gestellte Platte von Turmalin *c*; die beiden letzteren bringen gleiche Wirkung hervor.

Eben so wie die Farbe der senkrecht auf die Axe betrachteten Prismen sich durch den Doppelspath in Grün und Roth zerlegen läfst, eben so gelingt eine Zerlegung der Farben, wenn man in der Richtung der Axe selbst hinsieht. Die natürliche Farbe ist dem Oelgrünen genähert, die beiden Bilder erscheinen im Contraste gegen einander, das eine ölgrün, stark gelblich, und das andere bleich olivengrün; genau wie die zwei Schattirungen sich unterscheiden, welche man senkrecht auf die

Axe

Axe der Prismen durch die Diagonalflächen $\infty \bar{D}$ und $\infty \breve{D}$ hindurch wahrnimmt.

Die Lage der Farben wird aus Betrachtung von Fig. 26 Taf. II klar werden.

Man bringe hinter die Lichtöffnung eines Doppelspathes ein Stück Andalusit in einer solchen Lage, dafs die Diagonalflächen von $\infty \bar{D}$ horizontal erscheinen, dafs man sonach in verticaler Richtung die ölgrüne, in horizontaler die olivengrüne Farbe beobachten kann. In dieser Voraussetzung finden wir das obere Bild ölgrün, das untere olivengrün, beide gegen einander lebhaft contrastirend, so wie überhaupt diese Zerlegung der Farbe die kleinen Verschiedenheiten der beiden grünen Nüancen in den zwei senkrecht auf die Axe stehenden Richtungen eigentlich erst recht hervortreten läfst. Der vergleichende Eindruck auf das Auge macht das Bild der Verschiedenheit erst nett und klar.

Entgegengesetztes, das ölgrüne Bild unten, das olivengrüne oben, wird durch eine um 90° gedrehte Stellung des Andalusits hervorgebracht, wenn nämlich $\infty \breve{D}$ horizontal ist.

In der Stellung der Fig. 26 läfst sich noch eine Beobachtung in Bezug auf die Farbenverhältnisse machen. Dreht man nämlich den Andalusit um eine horizontale, auf der Gesichtslinie senkrechte Axe ein wenig nach oben und unten, so bleibt die ölgrüne Farbe des oberen Bildes unverändert, während das Olivengrün des unteren sogleich dem Hyacinthroth Platz macht. Dreht man dagegen den Andalusit um eine verticale Axe ein wenig gegen rechts oder links, so bleibt das untere Olivengrün unverändert, das Roth tritt in das Feld des oberen Oelgrün ein.

Die Strahlenbrechung zur Bestimmung des Exponenten wurde gemessen durch ein Prisma von zwei künstlichen Flächen, welche sehr nahe die Lage hatten von ei-

ner Fläche des Prisma's ∞O und von der Fläche $\infty \bar{D}$, welche der längeren Diagonale des Prisma's von 90° 51′ parallel ist, so wie diefs Fig. 24 Taf. II zeigt. Krystallographisch wäre dieser Winkel 44° 40′. Die geschliffenen Flächen waren unter 44° 24′ geneigt.

Die Messung gab nun für die sehr wenig von einander getrennten zwei Bilder, von welchen das weniger gebrochene mit rother Farbe, das stärker gebrochene mit grüner erschien, unabhängig der prismatischen Ränder, folgende Werthe zur Berechnung:

für das weniger gebrochene rothe Bild	15° 40′
für das mehr gebrochene grüne Bild	15 50.

Wir haben daher:

im ersten Falle $E = \frac{\sin 22° 12' + 15° 50'}{\sin 22° 12'}$

im zweiten Falle $E = \frac{\sin 22° 12' + 15° 40'}{\sin 22° 12'}$

oder:

den Exponenten 1,624 für Roth
und 1,631 für Grün

Mit dem Doppelspathe untersucht, bleibt das gebrochene Bild im oberen ordentlichen Strahle unverändert, während das rothe verschwindet. Im unteren aufserordentlichen Strahle bleibt das rothe gebrochene Bild unverändert, das grüne verschwindet.

Der stärker gebrochene grüne Strahl nach dem Exponenten 1,631 ist daher der ordentliche Strahl, oder derjenige, welcher im Andalusit die gewöhnliche Brechung erlitten hat. Der schwächer gebrochene rothe, nach 1,624, repräsentirt die aufserordentliche Brechung. Der letztere wird zugleich in der Richtung senkrecht auf die Hauptaxe von der Substanz der Krystalle absorbirt nach Maafsgabe der Dicke.

So wie im oberen Strahle des Doppelspathes, verschwindet das rothe Bild, wenn man durch eine *analysirende* Turmalinplatte hindurchsieht, deren Axe *senkrecht*

steht auf der Axe des brechenden Andalusitprisma's von 44° 24'.

Das rothe Bild verschwindet gleichfalls, wenn man es durch eine analysirende Andalusitplatte beobachtet, deren Axe parallel ist der Axe des brechenden Prisma's, das heifst, wenn die Axen der beiden Individuen einander parallel sind.

Das grüne Bild dagegen verschwindet im unteren Doppelspathstrahle, ferner bei paralleler Stellung der Axe des Turmalins und bei senkrechter Stellung der Axe des Andalusits gegen die Kante des brechenden Prisma's.

Die Turmalinplatten sind zu diesem Versuche vorzüglich anwendbar, da die alternirenden Bilder durch sie vollständig verschwinden.

In der Eigenschaft der Härte und des eigenthümlichen Gewichtes stimmen die durchsichtigen brasilianischen Andalusite vollkommen mit unseren anderen wohlbekannten Varietäten. Die Härte ist =7,0 bis 7,5. Sie übersteigt die des Quarzes vorzüglich in der Richtung der Axe der Krystalle. Das eigenthümliche Gewicht fand ich =3,170.

VI. *Ueber den Diaspor von Schemnitz; von Demselben.*

Durch Hrn. Dr. Baader erhielt ich vor etwa zwei Jahren die ersten Proben eines merkwürdigen Vorkommens aus Schemnitz, die zwar für eine ganz genaue Bestimmung nicht genügten, da insbesondere die Formen nicht vollständig zu entwickeln waren, die mir aber doch am nächsten mit dem Diaspor übereinzukommen schienen. Ich hatte das eigenthümliche Gewicht =3,303 gefunden. Die Härte =6. Zwei Krystallflächen, von wel-

chen eine einer sehr vollkommenen Theilungsfläche parallel ging, schnitten sich etwa unter 115°, dem Supplement des von Phillips angegebenen Winkels von 65°, doch zeigte sich noch eine zweite, ähnlich gegen die vollkommene Theilungsfläche gelegene Krystallfläche. Uebrigens stimmte das heftige Zerspringen in einer Glasröhre in der Spiritusflamme, die Entwicklung von viel Wasser erst nahe an der Glühhitze, endlich die blaue Farbe mit Kobaltsolution vor dem Löthrohr, die ich vergleichend an dem Schemnitzer Mineral und dem sibirischen Diaspor untersuchte.

Später erhielt ich durch die Schemnitzer Berg-Academiker, HH. Franz Ritter von Hauer und Adolph Patera, eine gröfsere Auswahl von Stücken zur Untersuchung, an welchen schon die Formen einige nähere Bestimmung erlaubten. Auch Hr. Prof. Niederrist, gegenwärtig k. k. Bergverwalter in Raibl, sandte mir mehrere schätzbare Varietäten; Einige gab mir der tyroler Mineralienhändler Augustin. Endlich verdankte ich dem k. k. Hrn. General-Land- und Hauptmünzprobirer Löwe eine höchst interessante und reichhaltige Suite, theils zur Untersuchung, theils für unsere montanistische Hofkammer-Sammlung, an der ich nun, so weit diefs thunlich scheint, die Formen und die merkwürdigen optischen Eigenschaften wahrnehmen konnte. Zugleich unternahm Löwe selbst die chemische Analyse, und verschaffte noch nachträgliche Sendungen und Notizen von dem k. k. Hrn. Bergrathe und Oberhüttenverwalter Ertel in Schemnitz, von welchem ihm auch die früheren mitgetheilt worden waren.

Ich führe hier die Eigenschaften der neuen Varietät in der Ordnung der Mohs'schen Schemate auf, und vergleiche sie unmittelbar mit den gleichartigen Eigenschaften des Diaspors in den mineralogischen Werken, welche ihm ungemein nahe stehen, wenn sie auch selbst *noch im* Grunde sehr unvollkommen untersucht sind.

1) Form.

Die Krystalle kommen eingewachsen in einer dichten Masse vor; die regelmäfsigsten, welche man beobachten kann, haben die Form Fig. 27 Taf. II. Die am deutlichsten ausgebildete Fläche *M* entspricht einer höchst vollkommenen Theilbarkeit, auch die Prismen *s* und *p* sind gut gebildet, und mit einiger Genauigkeit mefsbar; sie geben, *p* gegen *p* anliegend, 129° 54′, über *M* 50° 6′, *s* gegen *s* über *M* 109° 6′, über *p* und *p* 70° 54′, entsprechend dem Verhältnifs der dreifachen Diagonale des Querschnitts, wenn die andere unverändert bleibt.

Die Winkel der beiden Flächen *nn* sind = 151° 54′, *o* gegen *o* an derselben Kante = 47° 52′, das Querschnittverhältnifs = 1 : 8.

Die übrigen Winkel von *o* gegen *o* anliegend, und über die Spitze waren 151° 54′ und 37° 56′, das Supplement des letzteren an der Basis des Orthotypes 142° 4′.

Der ebene Winkel α folgt mit der Beobachtung ziemlich übereinstimmend = 105° 50′.

Die in der Figur angegebene Abrundung der Kanten erschwert das Studium ungemein, obwohl die kleinen Krystalle dadurch sehr charakteristisch erscheinen.

Die Winkel, parallel der verticalen Axe und der Axenkante zwischen *n* und *n* sind ziemlich genau bestimmt, für die übrigen Abmessungen mufste ich mich mit Annäherungen begnügen, um das Verhältnifs der Axen in der Grundgestalt *O* zu bestimmen, wie folgt:

$$a : b : c = 1 : \sqrt{1{,}75} : \sqrt{0{,}125}.$$

Zwischen *o* und *M* bemerkt man öfters Abstumpfungen, die ein anderes Orthotyp bezeichnen. Endlich erscheint zuweilen in einzelnen Krystallen eine Fläche senkrecht auf die Axe *oO*, nur mit der verticalen Fläche combinirt.

Die Formen der Schemnitzer Varietät gehören nach den deutlichsten der vorkommenden Krystalle in das orthotype System. Wohl sind sie gewöhnlich nur zunächst

einer der acht Flächen des Grundorthotyps vollständig ausgebildet, an den andern ganz unregelmäfsig; auch habe ich viele einspringende Winkel bemerkt, an der Stelle der verticalen Kante zwischen *p* und *p* und den geneigten Kanten zwischen *n* und *n*, und zwar nach beiden, sowohl den schärferen als den stumpferen Axenkanten; dennoch war es mir nicht möglich, eine Regel in diese Erscheinung zu bringen, indem es keine regelmäfsige Zusammensetzung im Innern wahrzunehmen gab.

Allerdings ist hier noch eine andere Art von regelmäfsiger Zusammensetzung möglich, selbst nicht unwahrscheinlich, wenn wir den Isomorphismus von Aluminium und Eisen erwägen, da, nach Hefs, der Diaspor die Formel des Nadeleisenerzes hat, $\dot{\ddot{A}}l\dot{H}$ und $\dot{\ddot{F}}\dot{H}$, und letzteres wieder isomorph ist mit dem Manganit $\dot{\ddot{M}}n\dot{H}$. An letzterem beobachtete ich eine geneigtflächige Hemiëdrie und regelmäfsige Zusammensetzung zur Ausgleichung des gestörten Ebenmaafses; an dem Eisenerz beobachtete Breithaupt ein gleiches Verhältnifs. Hoffentlich wird man in der Folge auch am Diaspor hinlänglich gute Krystalle finden, um diesen interessanten Punkt sicher zu stellen.

Ein Mangel an Symmetrie dieser Art könnte den anorthischen Charakter bedingen, welchen man am sibirischen Diaspor beschreibt, dessen Formen überhaupt noch sehr unvollkommen bestimmt sind. Das Wichtigste davon, die einzelne ausgezeichnete Theilungsfläche und die Neigung der anstehenden Krystallfläche stimmt übrigens sehr genau mit den gleichnamigen Flächen der neuen Varietät, von Phillips zu 115° angegeben, oben als Combinationskante zwischen *M* und *p* = 114° 57′.

Diefs letztere, und die Beschaffenheit der Theilungsflächen selbst, die ungemeine Aehnlichkeit zwischen den Varietäten von Schemnitz, Broddbo, Miask, auch in der Art ihrer Zusammensetzung, stellen die Uebereinstimmung

derselben in Aussicht. Die letzteren Varietäten verglich ich an Stücken in dem k. k. Hof-Mineralienkabinet.

2) Optische Eigenschaften.

Hier kommen wir zu dem, wenn auch längst nicht mehr auf eine Species beschränkten, doch immer höchst wunderbaren Phänomene des Dichroismus und Trichroismus, der nach den auf einander senkrecht stehenden Axen ausgetheilt ist.

Zur besseren Versinnlichung nehme man die natürlichen Krystalle, oder auch unvollkommene, um und um in der Grundmasse eingewachsene Individuen in paralleler Stellung, Fig. 28 Taf. II, künstlich geschliffen in den drei senkrecht auf einander stehenden Richtungen, und mit den Haüy'schen Buchstaben *P*, *M*, *T* bezeichnet.

Die Varietäten sind von sehr verschiedenem Grade der Färbung, vom gänzlich Farblosen bis zu einem dunkeln Violblau, welches in manchen eingewachsenen Krystallen wahrgenommen wird. Untersucht man diese näher, indem man sie von allen Seiten frei macht, so erscheint in der Richtung senkrecht auf *M* ein vollkommenes Violblau mit deutlicher Neigung in's Blaue, senkrecht auf *P* ist ein röthlicheres Pflaumenblau, senkrecht auf *T* endlich ein sehr blasses Spargelgrün.

Noch auffallendere Contraste giebt die Betrachtung der Individuen im polarisirten Lichte, indem man durch zwei Kalkspaththeilungsflächen in der Richtung des Hauptschnittes durch eine an der entgegengesetzten Seite angebrachte Blendung hindurch sieht, wie Fig. 29 Taf. II.

Die Fläche *M* erscheint in verticaler Stellung im oberen ordentlichen Lichtstrahle *violblau*, im unteren au fserordentlichen *himmelblau*, in horizontaler Stellung im oberen himmelblau, im unteren violblau. Die Fläche *T* in verticaler Stellung im oberen ordentlichen Strahle honiggelb, im unteren aufserordentlichen himmelblau, in horizontaler Stellung im oberen Strahl himmelblau, im

unteren honiggelb; die Fläche P endlich mit ihrer PM Kante vertical, im oberen ordentlichen Strahle honiggelb, im unteren violblau; mit ihrer PM Kante horizontal, im oberen violblau, im unteren honiggelb.

Zur leichteren Uebersicht diene folgende Tabelle:

Strahl	M		T		P	
	vertical	horizontal	vertical	horizontal	PM vertical	PM horizontal
O	M violblau	M himmelblau	T honiggelb	T himmelblau	P honiggelb	P violblau
E	M himmelblau	M violblau	T himmelblau	T honiggelb	P violblau	P honiggelb

Dreht man ein Individuum um die Axe MT, wenn diese sich in horizontaler Lage befindet, so bleibt himmelblau im oberen Bilde in jeder Stellung, im unteren wechseln violblau und honiggelb; ist die Axe MT vertical, so findet das Umgekehrte statt, himmelblau ist constant im oberen Bilde, im unteren wechseln violblau und honiggelb. Bei einer Drehung um die Axe MP ist violblau constant, bei einer Drehung um PT honiggelb.

Die Farben sind meistens blafs, vorzüglich das Himmelblaue, das sich dadurch dem Berggrün nähert; ganz die Farbe gewisser Aquamarine oder Berylle. Eben so geht das blasse Honiggelb in Weingelb über. Keine Spur einer Zusammensetzung läfst sich im polarisirten Lichte entdecken.

Die Farbe des schwedischen Diaspors ist ein blasses Berggrün, dabei ist er nur schwach durchscheinend; der stark durchscheinende sibirische ist bei durchfallen-

dem Lichte dunkel honiggelb, indessen verräth der Querbruch, dafs ihm diese Farbe nicht eigenthümlich, sondern dafs auch er weifs ist. Die gelbe Farbe scheint von dünnen Blättchen herzurühren, die zwischen den Diasportheilchen liegen, wie sich diefs insbesondere deutlich zeigt, wenn er geglüht wird. Die Grundmasse wird weifs und undurchsichtig, jene Blättchen roth von Eisenoxyd nach dem Verlust des Wassers. Die gelbe Farbe kann durch den Kalkspath nicht zerlegt werden. In jeder Richtung, parallel oder senkrecht auf die Axe desselben gehalten, bleibt die nämliche Schattirung unverändert.

Die doppelte Strahlenbrechung in Bezug auf den Exponenten wurde nebst der einfachen durch die zwei Flächen *p* und *p* gemessen, die einen Winkel von 50° 6′ mit einander einschliefsen. Die zwei Bilder einer Kerzenflamme waren deutlich getrennt, um einen Winkel von 0° 49′, bei einer Abweichung von derselben von 21° 54′ und 21° 6′. Die Exponenten folgen daraus =1,652 und =1,694. Das entferntere Bild verschwindet, wenn die Axe des analysirenden Turmalins der Axe des brechenden Prisma's parallel ist; der Charakter dieses Bildes ist daher gleich dem des ordentlichen Strahles am Kalkspath. Die stärkere Brechung ist daher die ordentliche, die schwächere die aufserordentliche.

Der Glanz auf den Theilungsflächen ist vollkommener Glasglanz in dem Individuum; wo aber mehrere zusammengewachsen erscheinen, oder unvollkommener gebildet sind, neigt er sich in's Perlmutterartige. Der Querbruch im Innern etwas fettig, wie diefs auch vom Diaspor angegeben ist. Die gegen die Axe geneigten Orthothypflächen sind oft gekörnt und zeigen einen deutlichen Diamantglanz.

Der Schemnitzer Diaspor ist, wie ich diefs einer gütigen Mittheilung des k. k. Hrn. Bergraths Ertel verdanke, auf dem Kronprinz-Ferdinand-Erbstollen beim

Dillner Georgi-Stollen unter ganz eigenthümlichen Verhältnissen gefunden worden. Die eingewachsenen Krystalle und unregelmäfsig gebildeten Individuen und strahligen Massen desselben kommen in einer weifsen Bildstein- und Agalmatolith genannten Grundmasse vor, die selbst ebenfalls eine genauere Untersuchung verdient. Diese erscheint in einigen unregelmäfsigen Flötztrümmern von verschiedener Färbung und Beschaffenheit zwischen Dolomit und Kalkstein, und zwar zugleich mit Schwefelkies; der Dolomit bildet das Hangende, doch ist mir die Neigung der Auflagerungsfläche unbekannt. Das Ganze zu beiden Seiten von Dioritporphyr eingeschlossen.

Wenn auch zur vollständigen Darstellung insbesondere die Kenntnifs der begleitenden Gesteinsvarietäten noch wünschenswerth bleibt, so ist doch auf jeden Fall so viel klar, dafs wir es hier mit einem Repräsentanten einer reductiven oder katogenen Bildung zu thun haben. Noch ist der Schwefelkies ein neu gebildeter Begleiter.

Der sibirische Diaspor bildet Gangausfüllungen im Granit. Zwischen den Blättern desselben sind in den Winkeln Schwefelkieskrystalle, die Combination des Hexaëders und Octaëders, abgesetzt, aber sie sind verwittert, zu Eisenoxydhydrat geworden. Der Diaspor war also hier auch unter ähnlichen Umständen, wie der von Schemnitz gebildet, und dazumal war er wohl auch weifs, oder zeigte selbst den charakteristischen Trichroismus des schönen ungarischen Minerals; doch ist er später sammt seiner Umgebung den Oxydationsprocessen der Anogenie unterworfen gewesen, die statt Schwefelkies Brauneisenstein-Pseudomorphosen zurückliefsen, und während dieses Vorganges sind wohl erst jene oberflächlichen Häutchen von Eisenoxydhydrat in den Sprüngen des Diaspors abgesetzt worden, welche nun die gelbe Farbe desselben bilden, und die Berzelius zuerst als aufserwesentlich betrachtete. Der Diaspor selbst aber blieb unverändert.

Bei der Verschiedenheit in den Angaben in Bezug auf die Krystallisationsverhältnisse, indem gewifs das Schemnitzer Mineral dem orthotypen Systeme angehört, während das anorthische dem Diaspor zugeschrieben wird, und bei dem höchst charakteristischen Trichroismus des ersteren hätte ich ihn wohl gerne als eine von dem sibirischen Diaspor verschiedene Species aufgestellt. Aber die Unvollkommenheit in der Kenntnifs des ersteren hielt mich zurück, und ich kann jetzt nur die Mineralogen, denen gute Stücke zu Gebote stehen, bitten, ihre Arbeiten in dieser Beziehung neu vorzunehmen, damit sie endlich einen Schlufs fassen können.

VII. *Ueber die Zuckersäure und ihre Salze*; *von W. Heintz.*

Die Zuckersäure, welche ich zu meinen Versuchen verwendete, habe ich nicht nach einer der früheren Vorschriften dargestellt. Ich bediente mich dazu einer neuen Methode, welche mir in ungleich kürzerer Zeit bedeutend gröfsere Mengen derselben lieferte, als es nach den früheren möglich gewesen wäre.

Bei ihrer Darstellung kommt es darauf an, die Bildung von Oxalsäure so viel als möglich zu vermeiden, dabei aber dennoch so stark oxydirende Mittel auf den Zucker wirken zu lassen, dafs eine reichliche Bildung der Säure dadurch erzielt wird. Diefs hat man sonst durch Verdünnen der Salpetersäure zu erreichen gesucht. Wird aber verdünnte Salpetersäure mit Zucker gekocht, so bilden sich stets bedeutende Mengen Oxalsäure, deren Fortschaffung die Arbeit sehr verzögert.

Diefs brachte mich auf den Gedanken, dafs, was man durch Verdünnung der Säure zu erreichen gesucht

hat, vielleicht besser durch Erniedrigung der Temperatur erlangt werden könne. In der That zeigte es sich, dafs, wenn Salpetersäure von dem specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,30 bei 50° C. auf Zucker einwirkt, nur Spuren von Oxalsäure sich bilden. Einige Male habe ich sogar durch Zusatz von Chlorcalcium zu einem Theil der so erhaltenen Flüssigkeit, der vorher mit Ammoniak neutral gemacht worden war, nicht eine Spur eines Niederschlags erhalten können.

Wenn so die Bildung von Oxalsäure entweder ganz oder doch zum gröfsten Theil vermieden wird, so kann man unmittelbar das saure Kalisalz darzustellen suchen. Zu dem Ende bildete ich durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali das neutrale Salz, und setzte dann so viel Essigsäure hinzu, dafs die Masse schwach danach roch. Nach längerer Zeit setzte sich das saure Salz in bedeutender Menge ab.

Die beste Vorschrift zur Bereitung der Zuckersäure ist daher nach meinen Versuchen folgende: Ein Pfund Zucker wird mit drei Pfunden Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. in einer geräumigen Schale übergossen und bei gelinder Wärme aufgelöst. Man steigert darauf die Temperatur bis zu dem Punkt, bei welchem die ersten Blasen von salpetriger Säure entweichen. Darauf nimmt man die Schale sogleich vom Feuer und läfst die anfänglich sehr heftige Einwirkung vorübergehen, ohne weiter zu erhitzen. Sobald die Temperatur wieder auf 50° C. gesunken ist, setzt man unter die Schale eine kleine Spirituslampe, deren Flamme man so einrichtet, dafs die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr 50° C. bleibt. So erhitzt man sie unter Umrühren so lange, bis sie nicht mehr grünlich gefärbt ist, das heifst, so lange, als noch salpetrige Säure entweicht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man sie mit der Hälfte Wasser, sättigt sie mit trocknem kohlensauren Kali, und setzt dann so viel Essigsäure hinzu, dafs der Geruch da-

nach deutlich zu erkennen ist. Dann krystallisirt das saure zuckersaure Kali nach mehreren Tagen heraus. Dieſs geschieht aber aufserordentlich langsam. Selbst in einer Flüssigkeit die mehrere Wochen gestanden hat, setzen sich, wenn sie von dem ausgeschiedenen Salz abgegossen wird, noch fernerhin Krystalle ab. Das so erhaltene noch gefärbte Salz wird zwischen Fliefspapier von der Flüssigkeit stark abgepreſst und in kochendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt. Diese Operation mufs so oft wiederholt werden, bis das Salz farblos und rein von allen fremden Beimengungen ist.

Aus dem so erhaltenen Kalisalz die freie Säure darzustellen, dazu konnte ich die früher angewendeten Methoden nicht benutzen; denn das zuckersaure Bleioxyd, dessen man sich dazu bediente, hat die Eigenschaft, wie ich weiter unten darthun werde, die Säuren, mit welchen vorher das Bleioxyd zu einem löslichen Salze verbunden war, mit in sich aufzunehmen. Dieſs läfst sich nur schwierig vermeiden. Deshalb versuchte ich, sie aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure rein abzuscheiden. Dieſs ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verbunden; denn wendet man einen auch noch so schwachen Ueberschufs von Schwefelsäure dabei an, so wird die Säure beim Abdampfen braun oder schwarz; läfst man dagegen noch unzersetztes Barytsalz in derselben, so löst sich dieſs in der freien Säure auf, und kann nicht durch Alkohol vollständig abgeschieden werden. Ich kehrte daher wieder zu der Methode, die Säure mittelst Schwefelwasserstoff abzuscheiden, zurück. Freilich konnte ich kein anderes Salz dazu anwenden, als das Cadmiumsalz. Die Darstellung desselben werde ich weiter unten anführen. Die daraus mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure verbrannte auf einem Platinblech, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu lassen, enthielt auch nicht eine Spur der Säure, woran das Cadmiumoxyd vor

worden, der mit dem von Erdmann und Marchand angewendeten ganz übereinstimmt. Nur setzte ich an Stelle ihrer Spirituslampe einen gewöhnlichen Liebig'schen Ofen. Die zu verbrennende Substanz mischte ich nicht mit dem Kupferoxyd, sondern füllte das Verbrennungsrohr mit diesem zur Hälfte an, glühte es zuerst in einem Strom atmosphärischer Luft durch, und brachte nun von hinten her die vorher im Wasserbade getrocknete Substanz, je nach der Basis des Salzes, in einem Glas- oder Platinschiffchen hinein, worauf die Verbrennung im Sauerstoffstrom begann. Auf diese Weise konnte in vielen Fällen zugleich die Basis der Salze bestimmt werden.

Zur Berechnung der Formeln habe ich das neuerdings von Berzelius vorgeschlagene Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,12 angewendet.

1) Zuckersaures Kali.

Mit Kali bildet die Zuckersäure ein saures und ein neutrales Salz. Jenes ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser auflöslich, krystallisirt daher leicht. Es bedarf zu seiner Auflösung, bei einer Temperatur von 6° bis 8°, etwa 88 bis 90 Th. Wasser. Seiner Darstellung ist schon Erwähnung gethan worden. Wird es erhitzt, so bläht es sich aufserordentlich auf, ohne zu schmelzen. Die Säure verkohlt dann, und verbrennt endlich vollständig, während kohlensaures Kali zurückbleibt.

Dieses Salz ist zuerst von Erdmann dargestellt worden, der es aber für Weinstein hielt. Später zeigte Hefs, dafs es eine eigenthümliche Säure enthalte. Er und Thaulow haben es analysirt. Zum Vergleich werde ich ihre Zahlen den von mir gefundenen beifügen.

0,6585 Grm. des Salzes, auf die oben angegebene Weise verbrannt, gaben 0,2218 Grm. Wasser und 0,6403 Grm. Kohlensäure, was entspricht 3,74 Proc. Wasserstoff und 26,55 Proc. Kohlenstoff.

0,6588

0,6588 Grm. gaben 0,2225 Grm. Wasser und 0,6417 Grm. Kohlensäure. Dieſs entspricht 3,75 Proc. Wasserstoff und 26,59 Proc. Kohlenstoff.

Das Kali konnte im Platinschiff nicht gewogen werden, weil das Salz beim Verbrennen sich so stark aufbläht, daſs es aus demselben heraussteigt.

Ferner erhielt ich aus 0,449 Grm. des Salzes 0,1555 Grm. schwefelsaures Kali oder 18,72 Proc. Kali.

Da bei der Verbrennung des Salzes ein Theil der Kohlensäure an Kali gebunden zurückbleibt, so ist der gefundene Gehalt an Kohlenstoff um so viel zu gering, als die Kohlensäure enthält, welche 18,72 Proc. Kali in der Hitze binden können. Dieſs beträgt 2,38 Proc. Danach wäre die Zusammensetzung des sauren zuckersauren Kalis folgende:

	I.	II.	Hefs.	Hefs.	Thaulow.	Berechnet.	
Kohlenstoff	28,93	28,97	28,52	28,58	29,38	29,04	12C
Wasserstoff	3,74	3,75	3,60	3,60	3,78	3,62	18H
Sauerstoff	48,61	48,56	49,22	49,16	47,98	48,33	15O
Kali	18,72	18,72	18,66	18,66	18,86	19,07	K
	100	100	100	100	100	100.	

Das neutrale zuckersaure Kali wird erhalten, wenn man das saure Salz mit Kali genau sättigt. Wird es bis zur Syrupdicke eingedampft und an trockner Luft stehen gelassen, so erhält man eine weiſse krystallinische Salzkruste, die in Wasser sich sehr leicht auflöst, ohne jedoch an nicht zu feuchter Luft zu zerflieſsen. Wenn man gröſsere Quantitäten dieses Salzes darstellt, so ist es nicht schwer es krystallisirt zu erhalten. Man hat nur dafür zu sorgen, daſs die syrupartige Auflösung so lange einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, bis durch das Erkalten nur ein Theil derselben fest wird. Die Form der Krystalle, die ich erhielt, konnte ich jedoch nicht bestimmen. Schon Guérin Varry beschreibt es als krystallisirbar.

0,458 Grm. desselben gaben 0,3502 Grm. Kohlen-

säure und 0,1177 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 20,88 Proc. Kohlenstoff und 2,86 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,4572 Grm. erhielt ich 0,3499 Grm. Kohlensäure und 0,1178 Grm. Wasser, was entspricht 20,90 Proc. Kohlenstoff und 2,86 Proc. Wasserstoff.

Auch hier muſste das Kali besonders bestimmt werden.

0,3502 Grm. desselben Salzes gaben 0,1684 Grm. geschmolzenen kohlensauren Kalis. Dieſs entspricht 32,74 Proc. Kali.

32,74 Proc. Kali behalten beim Verbrennen der Substanz im Sauerstoff 4,15 Proc. Kohlenstoff als Kohlensäure gebunden. Diese Zahl muſs daher zu der unmittelbar gefundenen Menge Kohlenstoff hinzugezählt werden. So erhält man folgende Formel:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	25,03	25,05	25,17	6C
Wasserstoff	2,86	2,86	2,79	8H
Sauerstoff	39,37	39,35	39,10	7O
Kali	32,74	32,74	32,94	K
	100,00	100,00	100,00.	

2) Zuckersaures Natron.

Wird eine concentrirte Auflösung von Zuckersäure mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Essigsäure versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich selbst nach starker Concentration kein saures zuckersaures Natron absetzt. Neutralisirt man sie aber genau damit, so bleibt nach hinreichendem Abdampfen im Wasserbade eine gummiartige Masse zurück, die an der Luft ungemein schnell Feuchtigkeit anzieht. Läſst man die Auflösung dieses Salzes allmälig an der Luft verdunsten, so erhält man einen dicken Syrup, in welchem einige höchst kleine, unterm Mikroskop nicht bestimmbare prismatische Krystalle schwimmen.

Der Analyse habe ich dieses Salz nicht unterwor-

fen, weil ich mir, wegen der Schwierigkeit es vollkommen auszutrocknen, kein Resultat davon versprechen konnte.

Wird saures zuckersaures Kali mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, so erhält man eine Salzmasse, die beim freiwilligen Verdunsten nicht krystallisirt, sondern nur als Syrup erhalten werden kann. In der Masse bildeten sich nur Spuren von höchst kleinen Krystallen, deren Form unterm Mikroskop nicht zu erkennen war. Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von 100° C. aus, so bekommt man eine gummiähnliche Masse, die an der Luft schnell feucht wird.

3) Zuckersaures Ammoniak.

Wenn man Zuckersäure mit Ammoniak übersättigt und die Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, so trocknet sie zu einem Gummi ein. Dieſs ist das neutrale Salz, das, in der Kälte wieder aufgelöst, neutral reagirt.

Erhitzt man aber die Auflösung so lange, bis sie nicht mehr Ammoniak entweichen läſst, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in vierseitigen Säulen heraus, das schon von Guérin Varry dargestellt, und sogar, weil es sehr leicht krystallisirt, zur Reinigung seiner Säure angewendet worden ist. Es reagirt sauer und ist schwer in Wasser löslich, obgleich etwas leichter, als das saure Kalisalz.

Es ist nur von Thaulow analysirt worden. Guérin Varry giebt zwar eine Formel dafür an, doch ohne sie auf experimentellem Wege zu bestätigen. Ich füge Thaulow's Analyse der meinigen bei.

0,3755 Grm. sauren zuckersauren Ammoniaks gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoff 0,4373 Grm. Kohlensäure und 0,1945 Grm. Wasser. Die Rechnung ergiebt also 31,80 Proc. Kohlenstoff und 5,76 Proc. Wasserstoff.

Um den Stickstoff zu bestimmen, wurden 0,3674 Grm. des Salzes mit Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser gelöst, und durch Platinchlorid und mit Aether versetztem Alkohol gefällt. Das so erhaltene Ammonium-Platinchlorid liefs nach dem Glühen 0,158 Grm. Platin zurück, was 6,17 Proc. Stickstoff entspricht.

Aus diesen Zahlen folgt folgende Formel:

	Heinitz.		Thaulow.		Berechnet.	
Kohlenstoff	31,80		32,14		31,73	12C
Wasserstoff	5,76		5,82		5,71	26H
Sauerstoff	56,27	}	62,04	{	56,33	16O
Stickstoff	6,17	}		{	6,23	2N
	100,00		100,00		100,00.	

Die Zusammensetzung des sauren zuckersauren Ammoniaks entspricht demnach genau der des sauren Kalisalzes. Denn dieses kann durch die Formel

$$(6C\,8H\,7O + \dot{K}) + (6C\,8H\,7O + \dot{H}),$$

jenes durch die Formel

$$(6C\,8H\,7O + \dot{N}H^4) + (6C\,8H\,7O + \dot{H})$$

ausgedrückt werden. Ein Atom Kalium ist also hierin durch ein Atom Ammonium ersetzt.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit Ammoniak sättigt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abdampft, so bekommt man eine gummiartige Masse, die, an die Luft gebracht, sehr schnell Feuchtigkeit anzieht, und nach kurzer Zeit einige Krystalle absetzt. Diese scheinen saures zuckersaures Kali zu seyn. Kocht man die Auflösung, so geht Ammoniak fort, und man erhält das saure zuckersaure Kali wieder.

4) Zuckersaure Magnesia.

Wird neutrales zuckersaures Kali mit schwefelsaurer Magnesia in wäfsriger Auflösung gemischt, so entsteht kein Niederschlag, auch nicht durch Kochen, wenn man nicht zu stark einkocht. Wird aber Zuckersäure

mit Magnesia im Ueberschufs gekocht, so erhält man ein Pulver, was, ausgewaschen, noch Zuckersäure enthält, während die Flüssigkeit auch nicht frei davon ist. Wendet man statt Zuckersäure saures zuckersaures Kali an, so ist der Erfolg ungefähr derselbe.

Um das schwerlösliche Salz so rein als möglich zu erhalten, kochte ich eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit so wenig Magnesia, dafs die überstehende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Dabei scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver aus, während in der Auflösung neutrales zuckersaures Kali bleibt, das durch Zusatz von Essigsäure als saures Salz wieder abgeschieden werden kann.

Das so gewonnene Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich, in heifsem jedoch etwas leichter, so dafs es umkrystallisirt werden kann. Es kann auch durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, wenn man die Mischung der Auflösungen des neutralen zuckersauren Kalis und der schwefelsauren Magnesia stark einkocht. Es scheidet sich dann in derselben Form ab, wie wenn es nach der ersten Methode bereitet wird, nämlich in zarten Blättchen.

Das durch Kochen von saurem zuckersauren Kali mit Magnesia unmittelbar erhaltene Salz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen.

0,3992 Grm. gaben 0,3613 Grm. Kohlensäure und 0,177 Grm. Wasser, was 24,71 Proc. Kohlenstoff und 4,93 Proc. Wasserstoff entspricht. Im Platinschiffchen blieben 0,059 Grm. oder 14,78 Proc. Magnesia zurück.

0,4218 Grm. desselben Salzes lieferten 0,3849 Grm. Kohlensäure und 0,187 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 24,91 Proc. Kohlenstoff und 4,93 Proc. Wasserstoff. Rückständig blieben im Platinschiffchen 0,0632 Grm. oder 14,98 Proc. Magnesia.

Dasselbe Salz wurde umkrystallisirt und nochmals analysirt.

0,5798 Grm. gaben 0,530 Grm. Kohlensäure und 0,2625 Grm. Wasser, woraus durch Rechnung 24,96 Proc. Kohlenstoff und 5,03 Proc. Wasserstoff gefunden werden. Im Platinschiff blieben 0,0826 Grm. oder 14,25 Proc. Magnesia.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	24,71	24,91	24,96	25,09	6 C
Wasserstoff	4,93	4,93	5,03	4,86	14 H
Sauerstoff	55,58	55,18	55,76	55,67	10 O
Magnesia	14,78	14,98	14,25	14,38	Mg
	100,00	100,00	100,00	100,00	

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$6C\,8H\,7O + Mg + 3Aq.$$

5) Zuckersaure Baryterde.

Wenn man eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Chlorbaryum versetzt, und Ammoniak im Ueberschufs hinzufügt, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. Es ist diefs derselbe, der entsteht, wenn man Zuckersäure mit Barytwasser im Ueberschufs fällt. Er ist in Wasser schwer löslich, doch beim Aussüfsen nimmt das Wasser viel davon auf. Schon Fourcroy sagt von ihm, dafs er in freier Zuckersäure löslich sey. Guérin Varry stellte das Salz zuerst durch doppelte Zersetzung dar, doch kennt er es nur im flockigen Zustande, während es auch, wie ich sogleich zeigen werde, krystallinisch erhalten werden kann. Fällt man nämlich das Salz im Kochen, so scheidet es sich krystallinisch körnig ab, ist nun weit schwerer löslich, und daher viel leichter auszuwaschen. Es bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, prismatische Krystalle, deren Form nicht genauer bestimmt werden konnte.

Ich versuchte auch dieses Salz mit dem oben beschriebenen Apparat zu analysiren. Es mufste dabei ent-

weder kaustische oder kohlensaure Baryterde, oder beide gemengt in dem Platinschiffchen zurückbleiben. In diesem letzteren Falle hätte sich die Menge der Kohlensäure, welche an Baryt gebunden geblieben war, nicht gut bestimmen lassen, weil man nicht wissen konnte, ob der kohlensäurefreie Theil des Baryts als Hydrat oder wasserfrei in dem Gemenge enthalten wäre.

Aus meinen Versuchen geht aber hervor, dafs reine kohlensaure Baryterde beim Verbrennen des Salzes entsteht, denn wenn der Rückstand auf dem Platinschiffchen mit kohlensaurem Ammoniak betröpfelt und durch Hitze wieder vollständig getrocknet wird, so nimmt er durchaus nicht an Gewicht zu.

0,4877 Grm. der im Kochen gefällten zuckersauren Baryterde gaben, auf die oben beschriebene Weise verbrannt, 0,3047 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 17,06 Proc. Kohlenstoff und 2,43 Proc. Wasserstoff. Im Platinschiff blieben 0,277 Grm. kohlensaure Baryterde, die aus 0,2149 Grm. Baryterde und 0,0621 Grm. Kohlensäure bestehen. Daraus findet man durch Rechnung 44,07 Proc. Baryterde und 3,49 Proc. Kohlenstoff.

0,4373 Grm. desselben Salzes gaben 0,248 Grm. kohlensaure Baryterde und 0,100 Wasser, das ist 44,00 Proc. Baryterde und 2,54 Proc. Wasserstoff.

0,5236 Grm. eines von Neuem dargestellten Salzes gaben 0,296 Grm. kohlensaure Baryterde, 0,326 Grm. Kohlensäure, wozu noch 0,0663 Grm. hinzukommen, die mit der Baryterde verbunden geblieben waren, und 0,1084 Grm. Wasser. Dieſs entspricht 20,46 Proc. Kohlenstoff, 2,30 Proc. Wasserstoff und 43,86 Proc. Baryterde.

0,3975 Grm. desselben Salzes gaben 0,0856 Grm. Wasser oder 2,39 Proc. Wasserstoff.

Aus 1,238 Grm. zuckersaurer Baryterde erhielt ich endlich 0,832 Grm. schwefelsaure Baryterde, das heifst 44,11 Proc. Baryterde.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet.	
Kohlenstoff	20,55	—	20,46	—	—	20,89	6 C
Wasserstoff	2,43	2,54	2,30	2,39	—	2,31	8 H
Sauerstoff	32,95	—	33,38	—	—	32,45	7 O
Baryterde	44,07	44,00	43,86	—	44,11	44,35	Ba
	100,00		100,00			100,00.	

6) Zuckersaure Kalkerde.

Man erhält sie, wenn Chlorcalcium mit neutralem zuckersauren Kali gefällt wird. Der flockige Niederschlag ist in Wasser durchaus nicht unlöslich. Besonders kochendes Wasser löst viel davon auf. Die in der Kochhitze gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die sich nur schwierig, selbst in kochendem Wasser, auflösen. Unter dem Mikroskop betrachtet, scheinen sie rhombische Säulen zu seyn, deren Kanten gerade abgestumpft, und auf deren scharfen Seitenkanten zwei Endflächen gerade aufgesetzt sind.

Indem ich unternahm, das Salz auf dieselbe Weise, wie die früheren, zu analysiren, setzte ich voraus, dafs es sich wie das Barytsalz verhalten würde, d. h. dafs ich das rückständige Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Kalk im Platinschiffchen würde wägen, und also die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure bestimmen können; allein es blähte sich so auf, dafs es aus dem Schiffchen herausstieg. Deshalb erhitzte ich es so stark und anhaltend als möglich, so dafs wohl anzunehmen war, dafs die Kohlensäure sämmtlich aus dem Kalk ausgetrieben sey. Bei der ersten Analyse glückte diefs weniger als bei der zweiten.

0,3357 Grm. des Salzes gaben 0,3245 Grm. Kohlensäure und 0,1122 Grm. Wasser, was 26,39 Proc. Kohlenstoff und 3,71 Proc. Wasserstoff entspricht.

Aus 0,368 Grm. erhielt ich 0,361 Grm. Kohlensäure und 0,1212 Grm. Wasser. Diefs entspricht 26,79 Proc. Kohlenstoff und 3,66 Proc. Wasserstoff.

Um die Kalkerde zu bestimmen, wurden 0,356 Grm. des Salzes verkohlt, die Kohle verbrannt, und die Kalkerde durch kohlensaures Ammoniak auf die gewöhnliche Weise in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Zurück blieben 0,1329 Grm. kohlensaurer Kalk, das heifst 21,01 Proc. Kalkerde.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	26,39	26,79	27,00	6 C
Wasserstoff	3,71	3,66	3,74	10 H
Sauerstoff	48,89	48,54	47,93	8 O
Kalkerde	21,01	21,01	21,33	Ca
	100,00	100,00	100,00.	

Obgleich die angewendete Methode der Analyse für dieses Salz in sofern unvollkommen war, als man kein Mittel hatte, sich von der vollständigen Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalk zu überzeugen, so scheint mir dennoch seine Zusammensetzung dadurch mit hinreichender Genauigkeit bestimmt zu seyn. Die Formel für dasselbe wäre demnach $6C\,8H\,7O + \dot{C}a + \dot{H}$.

7) Zuckersaures Eisenoxydul.

Wenn Zuckersäure mit metallischem Eisen gekocht wird, so löst sich das Metall unter reichlicher Wasserstoffentwicklung auf, wie schon seit Guérin Varry bekannt ist. Das leicht lösliche Eisenoxydulsalz giebt beim Abdampfen eine nicht krystallisirende gummiartige Masse.

8) Zuckersaures Eisenoxyd.

Zuckersäure löst Eisenoxydhydrat auf und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die schwer von dem überschüssigen Eisenoxydhydrat gesondert werden kann.

Wird eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Eisenoxydhydrat kalt oder warm behandelt, so löst sich dieses auf; die gelbgefärbte Flüssigkeit kann aber

auf keine Weise von dem überschüssig zugesetzten Eisenoxydhydrat abfiltrirt werden. Es scheint sich hier mit der Zeit ein unlösliches Eisenoxydsalz zu bilden, denn die Flüssigkeit wird nach und nach immer heller gefärbt, während der höchst feine Niederschlag sich sehr vermehrt. Dieser setzte sich selbst nach sechs Wochen in einem hohen Cylindergefäfs nur höchst wenig ab.

9) Zuckersaures Zinkoxyd.

Dieses Salz ist zuerst von Guérin Varry durch Kochen von granulirtem Zink mit einer Auflösung von Zuckersäure dargestellt worden. Dieselbe Methode befolgten nach ihm Thaulow und Hefs. Auf diese Weise wurde ein körniges, weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver erhalten, das sich aber in freier Zuckersäure leicht auflöste.

Statt dieser Methode wendete ich die der doppelten Zersetzung an. Das neutrale zuckersaure Kali wurde nämlich mit schwefelsaurem Zinkoxyd kochend gefällt, der weifse, fast unlösliche Niederschlag mit vielem Wasser gekocht, filtrirt, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte mehrere Tage stehen gelassen. Es setzten sich dann wenige kleine Krystalle ab. Die über ihnen stehende Flüssigkeit kochte ich von Neuem mit dem nicht gelösten Rückstand, filtrirte die Flüssigkeit wieder in das Gefäfs hinein, worin die schon gebildeten Krystalle sich befanden, und liefs von Neuem krystallisiren. Nachdem diefs sieben bis acht Mal wiederholt war, hatte sich endlich eine zu den Analysen hinreichende Menge Krystalle gebildet. Die gröfsten derselben waren etwa eine Linie lang, und bildeten, wie es schien, rectanguläre Prismen. Wegen unvollkommenen Glanzes konnten die Winkel nicht gemessen werden.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

0,496 Grm. desselben gaben 0,4487 Grm. Kohlensäure und 0,1581 Grm. Wasser; im Glasschiff blieben

0,1388 Grm. Zinkoxyd. Dieſs beträgt in Procenten 24,70 Kohlenstoff, 3,54 Wasserstoff und 27,98 Zinkoxyd.

0,581 Grm. gaben 0,5206 Grm. Kohlensäure, 0,190 Grm. Wasser und 0,1644 Grm. Zinkoxyd, oder 24,47 Proc. Kohlenstoff, 3,63 Proc. Wasserstoff und 28,29 Proc. Zinkoxyd.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen von Heſs und Thaulow gefundenen überein. Zum Vergleich stelle ich die Resultate der Analysen hier zusammen:

	Thaulow.	Heſs.	Berechnet.	
Kohlenstoff	26,28	25,66	26,45	6C
Wasserstoff	3,06	3,15	2,93	8H
Sauerstoff	41,55	42,34	41,09	7O
Zinkoxyd	29,11	28,85	29,53	Żn
	100,00	100,00	100,00.	

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	24,70	24,47	24,81	6C
Wasserstoff	3,54	3,63	3,44	10H
Sauerstoff	43,78	43,61	44,05	8O
Zinkoxyd	27,98	28,29	27,70	Żn
	100,00	100,00	100,00.	

Andererseits stimmen sie aber unter sich auch nicht so vollkommen überein, daſs man einen sicheren Schluſs daraus zu ziehen berechtigt wäre. Deshalb stellte ich zwei Mal das Salz nach der von Thaulow und Heſs angewendeten Methode dar.

Ich erhielt aus 0,4207 Grm. des einen Salzes 0,3935 Grm. Kohlensäure, 0,1223 Grm. Wasser und 0,120 Grm. Zinkoxyd, was 25,54 Proc. Kohlenstoff, 3,23 Proc. Wasserstoff und 28,76 Proc. Zinkoxyd entspricht.

0,4986 Grm. des anderen gaben 0,4726 Grm. Kohlensäure, 0,146 Grm. Wasser und 0,1436 Grm. Zinkoxyd. Dieſs beträgt in Procenten 25,88 Kohlenstoff, 3,25 Wasserstoff und 28,80 Zinkoxyd.

Vergleicht man diese Analysen mit denen von Thaulow und Hefs, so stimmen sie mit der von Hefs recht gut überein, während die von Thaulow nicht unbedeutend davon verschieden ist. Sie differiren aber mit der Berechnung nach der Formel $6C8H7O+\dot{Z}n$ zu sehr, als dafs man diese als die richtige betrachten dürfte, obgleich Thaulow's Zahlen mehr dafür sprechen.

Allein diese einzige Analyse möchte dreien anderen, die mit jedesmal besonders dargestellten Salzen und von verschiedenen Chemikern ausgeführt sind, nicht die Waage halten.

Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	I.	II.	Thaulow.	Hefs.	Ber. nach d. Formel $6C8H7O+\dot{Z}n$.	Ber. nach d. Formel $12C18H15O+2\dot{Z}n$.
Kohlenst.	25,54	25,88	26,28	25,66	26,45	25,61
Wasserst.	3,23	3,25	3,06	3,15	2,93	3,19
Sauerstoff	42,47	42,07	41,55	42,34	41,09	42,61
Zinkoxyd	28,76	28,80	29,11	28,85	29,53	28,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dafs die von Hefs und mir gefundenen Zahlen ganz der Formel $12C18H15C+2\dot{Z}n$ entsprechen.

Man könnte den Einwand machen, dafs das Salz, wie auch Hefs von dem seinigen vermuthet, vielleicht nicht hinreichend getrocknet worden seyn möchte, und dafs dadurch der etwas zu grofse Wassergehalt zu erklären wäre. Allein da es hier besonders auf genaue Bestimmung des Wasserstoffs ankam, so habe ich alle nur mögliche Sorgfalt auf das Trocknen des Salzes verwendet. Die Analyse wurde nicht eher begonnen, als bis das im Wasserbade getrocknete Salz drei Mal, nach Zwischenräumen von einer halben Stunde, gewogen, dasselbe Gewicht beibehielt.

Das zuckersaure Zinkoxyd verhält sich also ganz wie das neutrale weinsteinsaure Kali, von dem Dumas [1]) und Graf Schaffgotsch [2]) gezeigt haben, dafs zwei Atome desselben bei 100° C. noch ein Atom Wasser hartnäckig festhalten. Aehnliches hat Hagen [3]) von mehren äpfelsauren Salzen nachgewiesen.

Man könnte dieses Salz als eine Verbindung von 2 At. zuckersaurem Zinkoxyd $=2(6C\,8H\,7O + \dot{Z}n)$ mit einem Atom Wasser betrachten, während vielleicht das oben erwähnte krystallisirte Salz ein Atom zuckersaures Zinkoxyd auf ein Atom Wasser enthält.

Ein Doppelsalz von zuckersaurem Kali mit zuckersaurem Zinkoxyd darzustellen, ist mir nicht geglückt. Kocht man saures zuckersaures Kali mit Zinkoxyd, so schlägt sich zuckersaures Zinkoxyd nieder und neutrales zuckersaures Kali bleibt aufgelöst.

10) Zuckersaures Cadmiumoxyd.

Man erhält dieses Salz, wenn neutrales zuckersaures Kali durch ein lösliches Cadmiumsalz gefällt wird. Ich wendete dazu theils salpetersaures, theils schwefelsaures Cadmiumoxyd an. Das Salz ist schwer, fast unlöslich in kaltem Wasser. In heifsem Wasser ist es etwas löslicher. Wird es kalt gefällt, so bildet es einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich schwer auswaschen läfst. Gieſst man aber die kochend heifsen Auflösungen der beiden Salze zusammen und kocht die Mischung längere Zeit, so setzt sich ein weifses, schweres, krystallinisches Pulver ab, das leicht ausgewaschen werden kann. Die Form der Krystalle, woraus der Niederschlag besteht, kann unter dem Mikroskop nicht deutlich erkannt werden. Sie erscheinen meistens nadelför-

1) *Annal. de phys. et de chim.* 3 *Serie*, *V*, *p.* 367.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. LVII S. 266.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVIII, S. 257.

mig, oft aber auch, besonders wenn sich das Salz aus einer verdünnten Lösung während des Abdampfens absetzt, concentrisch zu Kugeln gruppirt.

Wird das in der Kälte frisch gefällte flockige zuckersaure Cadmiumoxyd gekocht, so ballt es zuerst harzartig zusammen, und wird durch längeres Kochen endlich fest und spröde.

Das Salz wurde wie die früheren analysirt; doch mufste das Cadmiumoxyd besonders bestimmt werden, weil einerseits das Oxyd so leicht reducirbar, andererseits das Metall so flüchtig ist, dafs das Verbrennungsrohr stets mit Cadmiumoxyd beschlägt.

0,4657 Grm. zuckersaures Cadmiumoxyd gaben 0,3767 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser, was 22,09 Proc. Kohlenstoff und 2,52 Proc. Wasserstoff beträgt.

0,446 Grm. desselben Salzes gaben 0,3623 Grm. Kohlensäure und 0,1018 Grm. Wasser oder 22,19 Proc. Kohlenstoff und 2,54 Proc. Wasserstoff.

Um den Gehalt an Cadmiumoxyd in diesem Salze zu bestimmen, wurden 0,4343 Grm. desselben in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Schwefelcadmium betrug 0,199 Grm. Diefs entspricht 0,1766 Grm. oder 40,66 Proc. Cadmiumoxyd.

Zur Controle der Richtigkeit der angeführten Analysen stellte ich das Salz noch einmal dar.

0,490 Grm. desselben gaben 0,4006 Grm. Kohlensäure und 0,1125 Grm. Wasser oder 22,32 Proc. Kohlenstoff und 2,55 Proc. Wasserstoff.

Ferner gaben 0,452 Grm. des Salzes 0,2045 Grm. Schwefelcadmium, d. h. 0,1815 Grm. oder 40,15 Proc. Cadmiumoxyd.

Die Resultate dieser Analysen führen zu folgender Formel:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	22,09	22,19	22,32	22,57	6 C
Wasserstoff	2,52	2,54	2,55	2,50	8 H
Sauerstoff	34,73	34,61	34,98	35,04	7 O
Cadmiumoxyd	40,66	40,66	40,15	39,89	Cd
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

11) Zuckersaures Bleioxyd.

Dieses Salz ist schon vielfach dargestellt worden. Man benutzte es, seiner Schwerlöslichkeit willen, schon seit der Entdeckung der Zuckersäure zu ihrer Darstellung. Analysirt hat es zuerst Guérin Varry, der aber eben so wenig eine richtige Formel dafür aufstellte, als kurze Zeit darauf Erdmann. Die Analysen dieses Chemikers zeigen aber, dafs es sehr schwer ist, ein constant zusammengesetztes Salz darzustellen.

Nach ihm hat Thaulow, auf die Zusammensetzung eines zuckersauren Bleioxyds gegründet, eine Ansicht über die Constitution der Zuckersäure aufgestellt, welche bald gerechte Anfechtung von Seiten Hefs's erfuhr. Thaulow behauptet nämlich, ein Bleisalz erhalten zu haben, welches auf 12 Atome Kohlenstoff 5 Atome Bleioxyd enthielte, dafs also die Säure eine fünfbasische sey, was er durch die Analysen des sauren Ammoniak- und Kalisalzes, so wie des Zinksalzes zu bestätigen sucht. Die Säure selbst nämlich besteht, nach ihm, aus 12 C 10 H 11 O, enthält aber aufserdem 5 Atome Wasser, die theilweise oder vollständig durch Basen ersetzt werden können. In den oben genannten sauren Salzen ist nur ein Atom Wasser durch eine Base ersetzt, im Zinksalz zwei, und im nach ihm dargestellten Bleisalz 5 Atome.

Thaulow führt noch ein dreiatomiges Bleisalz an, welches er aber nicht selbst dargestellt, geschweige denn analysirt hat. Er entnimmt es aus den Analysen von Erdmann. Hefs macht aber schon mit Recht darauf

aufmerksam, dafs diese Analyse durchaus nicht mit der von Thaulow dafür aufgestellten Formel übereinstimmt. Seine Ansicht gründet sich also allein auf die zwei Analysen, welche er mit seinem Bleisalz angestellt hat, und wenn diese auch, sowohl unter sich, als mit der Berechnung vollkommen übereinstimmen, so zeigen doch schon die Analysen von Hefs bedeutende Abweichungen. Dieser erhielt nämlich Salze mit 72,05; 76,99; 79,53; 80,13; 89,05 Proc. Bleioxyd. Wenn sie mit Kupferoxyd verbrannt wurden, gaben sie Zahlen, die ganz von denen Thaulow's verschieden, aber auch der Formel der Zuckersäure so wenig entsprechend sind, dafs diese Abweichungen nicht durch blofse Wasserabgabe erklärt werden können.

Durch fernere Versuche weist er nach, dafs Zuckersäure, mit Bleioxyd gekocht, nur so viel Wasser verliert, dafs die an Bleioxyd gebundene Säure der Formel 6 C 8 H 7 O entspricht. Er schliefst aus allen diesen Thatsachen, dafs Thaulow's fünfbasisches Salz nicht ein reines zuckersaures Bleioxyd sey.

Diesen Resultaten von Hefs entsprechen die meinigen vollkommen. Ich stellte nämlich, ganz genau nach der Vorschrift von Thaulow, das Bleisalz dar, wusch es aber mit frisch ausgekochtem Wasser aus und trocknete es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe, um den Zutritt der Kohlensäure so viel als möglich zu vermeiden. Dennoch entwickelte das so erhaltene trockne Salz, wenn es mit Wasser angeschüttelt und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt wurde, einige Bläschen von Kohlensäure.

0,8904 Grm. desselben gaben 0,9226 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Dieſs entspricht 0,6787 Grm. Bleioxyd oder 76,22 Proc.

1,267 Grm. mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt, gaben 0,5052 Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser. Daraus berechnet man 10,89 Proc. Kohlenstoff und 1,17 Proc. Was-

Wasserstoff. Ferner blieben im Glasschiffchen 0,527 Grm. Bleioxyd und 0,406 Grm. Blei. Dieſs entspricht 76,12 Proc. Bleioxyd.

Aus 1,416 Grm. desselben Salzes erhielt ich 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser, was 10,82 Proc. Kohlenstoff und 1,17 Proc. Wasserstoff entspricht. Im Glasschiffchen blieben 0,4774 Grm. Bleioxyd und 0,5578 Grm. Blei, d. h. 76,15 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10,89	10,82	—
Wasserstoff	1,17	1,17	—
Sauerstoff	11,82	11,86	—
Bleioxyd	76,12	76,15	76,22.

Diese Analysen gaben also von denen Thaulow's durchaus verschiedene Resultate. Zu bemerken ist besonders, daſs der von mir gefundene Wasserstoffgehalt weit gröſser ist, wenn er auch im Verhältniſs zum Kohlenstoffgehalt etwas weniger beträgt, als die Formel der Zuckersäure es verlangt, während der Sauerstoffgehalt auſserordentlich viel zu gering ist. Wenn man nämlich von der Menge des gefundenen Kohlenstoffs ausgeht, und nach der Formel 6C8H7O den Wasserstoff und Sauerstoff berechnet, den die Analyse hätte geben müssen, wenn der saure Bestandtheil des Salzes reine Zuckersäure gewesen wäre, so findet man für die erste Analyse 1,21 Proc. Wasserstoff und 16,91 Proc. Sauerstoff, und für die zweite 1,20 Proc. Wasserstoff und 16,80 Proc. Sauerstoff, also etwa 5 Proc. Sauerstoff mehr, als die Analyse gegeben hat.

Dieſs brachte mich auf den Gedanken, daſs das Salz Essigsäure in seiner Zusammensetzung enthalten möchte, worauf auch schon die Untersuchungen von Heſs hinzudeuten schienen. Doch behauptet dieser nur, daſs die Veränderung der Zusammensetzung der Zuckersäure im Thaulow'schen zuckersauren Bleioxyd »kraft der Mit-

wirkung der Essigsäure geschehen müsse.« Er nimmt also nicht bestimmt an, dafs Essigsäure mit in die Verbindung eingegangen sey. Aufserdem sagt er, er habe aus der mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure nicht mehr das saure zuckersaure Kali krystallisiren können. Es scheint also, als nähme er an, dafs Zuckersäure gar nicht mehr in dem Salze enthalten sey. Deshalb konnte ich mich nicht begnügen, die Essigsäure darin nachzuweisen, sondern ich mufste auch zeigen, dafs das saure zuckersaure Kali daraus wieder dargestellt werden könne.

Zu dem Zwecke zersetzte ich eine hinreichende Menge des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, und liefs die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Papier bedeckt, 24 Stunden stehen. Es war der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig verschwunden, und an dessen Stelle der nach Essigsäure getreten. Er war deutlich, doch schwach. Ich destillirte daher die Flüssigkeit so weit ab, dafs der Rückstand schwach gelb gefärbt war. Das Destillat hatte denselben schwachen Geruch nach Essigsäure, während der Rückstand stärker danach roch.

Einen Theil des sauren Destillats sättigte ich mit kohlensaurem Natron und dampfte stark ein; dann setzte ich Eisenchlorid hinzu, und bekam die charakteristische dunkelrothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds. Das übrige wurde gleichfalls mit kohlensaurem Natron gesättigt, und in der Kochhitze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit Krystallchen von essigsaurem Quecksilberoxydul ab. Hiedurch ist die Anwesenheit von Essigsäure in dem Thaulow'schen Salze erwiesen.

Den Rückstand von der Destillation der sauren Flüssigkeit sättigte ich darauf mit kohlensaurem Kali und setzte Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit den Geruch danach annahm. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, *die* an allen Eigenschaften als saures zuckersaures Kali *erkannt* wurden.

Es bleibt jetzt nur noch übrig zu erklären, weshalb der Kohlenstoffgehalt des Thaulow'schen Salzes durch die meisten Analysen gröfser gefunden worden ist, als dem Verhältnifs von 6 At. Kohlenstoff zu 8 At. Wasserstoff entspricht, statt dafs er hätte geringer seyn müssen, wenn seine Zusammensetzung allein durch einen Gehalt an Essigsäure verändert worden wäre. Ich glaube diesen scheinbaren Widerspruch dadurch gelöst zu haben, dafs ich eine zweite Verunreinigung darin nachzuweisen vermochte.

Schon oben erwähnte ich, dafs das Salz, selbst wenn es mit ausgekochtem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wird, von geringen Mengen Kohlensäure nicht frei sey. Es enthält aber weit mehr davon, wenn man diese Vorsichtsmafsregeln versäumt, wovon ich mich durch Versuche hinreichend überzeugt habe.

Die Möglichkeit einer theilweisen Veränderung der Zuckersäure selbst bei Darstellung des Salzes wird zwar durch alle diese Versuche nicht ausgeschlossen, indessen lassen sich wohl alle die verschiedenen Resultate der Analysen desselben, vielleicht nur mit Ausnahme der von Thaulow, durch einen veränderlichen Gehalt an zuckersaurem, essigsaurem und kohlensaurem Bleioxyd erklären.

Eine indirecte Bestätigung erhält diese Behauptung dadurch, dafs es mir gelungen ist, eine constant zusammengesetzte Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxyd zu erhalten. Ich wollte nämlich versuchen dieses durch Fällung des salpetersauren Bleioxyds mit zuckersaurem Kali darzustellen. Zu dem Ende wurde das letztere mit einem Ueberschufs von ersterem gekocht. Anfangs schied sich ein flockiges, dann harzartig zusammenballendes Salz ab, von dem ich, sobald Krystallchen sich abzusetzen begannen, die klare Flüssigkeit abgofs. Aus dieser schieden sich weifse Krystallschüppchen in Menge aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet,

höchst feine Blättchen von der Form regulärer Sechsecke darstellten.

Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser, und kann leicht ausgewaschen werden. Erhitzt man es in einem Porcellantiegel, so explodirt es plötzlich noch vor dem Glühen mit schwacher Feuererscheinung und wird schwarz von ausgeschiedener Kohle. Diese Eigenschaft deutet schon auf einen Gehalt an Salpetersäure hin. Es ist aber leicht sie durch Schwefelsäure und Eisenvitriol aufzufinden, da sie in nicht unbedeutender Menge darin enthalten ist.

Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen, wurde ein Verbrennungsrohr, wie bei der gewöhnlichen Methode organische Körper zu analysiren, in ein dünnes Rohr ausgezogen, das aber am Ende offen und an einer Stelle so dünn war, dafs es leicht abgeschmolzen werden konnte. Diefs wurde auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd, der zu verbrennenden Substanz und einer bedeutenden Schicht Kupferdrehspäne gefüllt, welche letztere aber nicht allein in der Luft, sondern auch im Wasserstoff geglüht waren, wodurch das durch jene Operation gebildete, die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff hindernde Kupferoxyd wieder reducirt wurde. Nachdem das Rohr gefüllt war, wurde es im Sandbade bei 100° C. erwärmt, und ein Strom trockner, kohlensäurefreier, atmosphärischer Luft hindurchgeleitet, darauf das ausgezogene Ende abgeschmolzen und die Verbrennung wie gewöhnlich eingeleitet. Sobald aber das kaustische Kali in dem Liebig'schen Apparate zurückstieg und das zugeschmolzene Ende des Rohrs geöffnet worden war, verband ich augenblicklich ein Gasometer mit demselben, und leitete so lange kohlensäurefreie atmosphärische Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure aufgesogen war.

Die Salpetersäure bestimmte ich als Stickstoff. Zu *dem Zweck* wurde ein Verbrennungsrohr wie das eben

erwähnte vorgerichtet, nur dafs zunächst an der ausgezogenen Stelle sich etwas kohlensaures Bleioxyd befand. Durch dieses Rohr wurde aus Marmor und Salzsäure erhaltene, durch Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure geleitet, während es von Zeit zu Zeit bis 100°, besonders an der Stelle erhitzt wurde, wo das Kupferoxyd sich befand. Das durchströmende Gas wurde mehrfach über Quecksilber aufgefangen und mittelst kaustischen Kalis auf seine Reinheit geprüft. Erst als dieses es vollkommen absorbirte, wurde das Rohr hinten abgeschmolzen, und die bei der Verbrennung erzeugten Gase über Quecksilber aufgefangen. Nachdem die Kohlensäure durch Kalilauge entfernt war, wurde der rückständige Stickstoff über Wasser gemessen. Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen:

0,9055 Grm. des Salzes gaben 0,3333 Grm. Kohlensäure, 0,091 Grm. Wasser oder 10,05 Proc. Kohlenstoff und 1,12 Proc. Wasserstoff.

0,7852 Grm. desselben Salzes gaben 26 Kubikcentimeter feuchten Stickgases bei 11° C. und 0,7529 Meter Druck. Dieſs entspricht 24,43 Kubikcentimeter bei 0° C. und 0,760 Meter Druck, woraus wiederum 0,03097 Grm. oder 3,94 Proc. Stickstoff sich ergeben.

Bei dieser Analyse waren die durch Glühen mit Kupferoxyd bedeckten Kupferdrehspäne noch nicht in Wasserstoff geglüht worden, weshalb eine Blase atmosphärischer Luft, die zu dem erhaltenen Stickstoff hinzugelassen wurde, durch Bildung von salpetriger Säure noch eine schwach gelbe Färbung hervorbrachte.

0,6192 Grm. des Salzes gaben 0,498 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Dieſs entspricht 0,3663 Grm. Bleioxyd oder 59,16 Proc.

1,080 Grm. eines von Neuem dargestellten Salzes gaben 0,3951 Grm. Kohlensäure und 0,1044 Grm. Wasser, oder 9,99 Proc. Kohlenstoff und 1,07 Proc. Wasserstoff.

1,081 Grm. desselben Salzes gaben 0,3957 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser, oder 9,99 Proc. Kohlenstoff und 1,07 Proc. Wasserstoff.

0,7347 Grm. gaben 22,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 10°,4 C. und 0,7508 Meter Druck. Dieſs entspricht 21,16 Kubikcentimeter Stickstoff bei 0° C. und 0,760 Meter Druck, d. h. 0,02683 Grm. Stickstoff oder 3,65 Procent.

Aus 0,7583 Grm. desselben Salzes erhielt ich 23,5 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 11° C. und 0,7515 Meter Druck, d. h. 22,04 Kubikcentimeter bei 0° C. und 0,760 Meter Druck, was entspricht 0,0279 Grm. oder 3,68 Proc, Stickstoff.

Das in beiden Fällen erhaltene Gas wurde durch hinzugelassene atmosphärische Luft durchaus nicht gefärbt.

0,524 Grm. dieses Salzes gaben 0,423 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,3111 Grm. Bleioxyd. Dieſs beträgt in Procenten 59,38 Bleioxyd.

Die gefundenen Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	10,05	9,99	9,99	9,66	6C
Wasserstoff	1,12	1,07	1,07	1,07	8H
Sauerstoff	25,70	25,91	25,88	25,71	12O
Stickstoff	3,95	3,65	3,68	3,79	2N
Bleioxyd	59,18	59,38	59,38	59,77	2Pb
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel für dieses Salz ist also:

$$(6C\,8H\,7O + Pb) + \dot{N}Pb.$$

Ein reines zuckersaures Bleioxyd von constanter Zusammensetzung darzustellen, ist mir nicht gelungen, obgleich ich viele Versuche gemacht habe.

Das bei Darstellung des Thaulow'schen Salzes zuerst sich abscheidende harzartig zusammenballende Salz gab folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	13,41	13,37
Wasserstoff	1,51	1,57
Sauerstoff	18,98	18,96
Bleioxyd	66,10	66,10
	100,00	100,00.

Auch ein durch Niederschlagen von salpetersaurem Bleioxyd mit zuckersaurem Kali in der Kälte erhaltenes Salz gab keine, einer einfachen Formel hinreichend entsprechende Zusammensetzung. Am meisten übereinstimmend war die Formel $6C8H7O+Pb$.

Zwei Analysen gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	16,98	17,04	17,37	6C
Wasserstoff	2,13	2,02	1,92	8H
Sauerstoff	25,95	26,05	26,97	7O
Bleioxyd	54,94	54,89	53,74	Pb
	100,00	100,00	100,00.	

Darauf versuchte ich dadurch ein reines Salz zu erhalten, dafs ich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in eine kochende Lösung von neutralem zuckersauren Kali tröpfelte, so dafs dieses letztere noch vorwaltete; allein auch die für dieses Salz gefundene Zahlen entsprechen keiner einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung.

	I.	II.
Kohlenstoff	14,89	14,94
Wasserstoff	1,83	1,86
Sauerstoff	23,83	23,75
Bleioxyd	59,45	59,49
	100,00	100,00.

Um es zu reinigen, wurde es durch Kochen mit Wasser und Filtriren der heifsen Lösung umkrystallisirt. Es setzten sich unter dem Mikroskop theils nadelförmig, theils kugelförmig erscheinende Krystalle ab, welche letztere

ich bald für strahlige Gruppirungen der nadelförmigen Krystalle erkannte.

Dieses gab in zwei Analysen folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	16,32	16,23
Wasserstoff	1,89	1,92
Sauerstoff	26,61	26,49
Bleioxyd	55,18	55,36
	100,00	100,00.

Am besten stimmt mit diesen Zahlen die Formel $6C\,8H\,7O + \dot{P}b$ überein. Doch ist ein Ueberschufs von 1,5 Proc. Bleioxyd zu grofs, als dafs man das Salz für rein halten dürfte.

12) Zuckersaures Wismuthoxyd.

Man erhält dieses Salz, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in vielem Wasser mit neutralem zuckersauren Kali niedergeschlagen wird. Es fällt ein weifser flockiger Niederschlag zu Boden, der in kochendem und kaltem Wasser gleich unlöslich ist. Durch Kochen kann er deshalb auch nicht krystallinisch erhalten werden. Wegen seiner Unlöslichkeit läfst er sich vollkommen, allein nur sehr langsam, auswaschen; weil er die Poren des Filtrums verstopft, und dadurch das Durchlaufen der Flüssigkeit hindert. In Säuren ist er löslich, obgleich ziemlich schwer.

Dieses Salz hat mir bei vielen Darstellungen nicht sehr übereinstimmende analytische Resultate gegeben, was wohl in den Schwierigkeiten seinen Grund hat, welchen man überhaupt bei Darstellung von Wismuthoxydsalze begegnet. Indessen ist es besonders auffallend, dafs ich nur einmal ein Salz erhielt, in welchem sich auf sechs Atome Kohlenstoff acht Atome Wasserstoff vorfanden. In den übrigen war stets der Wasserstoffgehalt zu gering.

Ich habe es sieben Mal, mit manchen Abänderungen in der Methode, dargestellt, allein nur ein einziges Mal durch die Analyse einer einfachen Formel entsprechende Zahlen gefunden, und zwar in dem weiter unten unter No. III und IV aufgeführten Salz. Diefs würde folgende Zusammensetzung haben:

$6C\,8H\,7O + \ddot{B}i$, wenn man die frühere Berzelius'sche Zusammensetzung des Wismuthoxyds als die richtige annimmt, oder $6C\,8H\,7O + 3\dot{B}i$ nach der jetzt gebräuchlichen Formel.

Die Berechnung ergiebt danach:

Kohlenstoff	10,83
Wasserstoff	1,20
Sauerstoff	16,82
Wismuthoxyd	71,15
	100.

Die gefundene procentische Zusammensetzung der verschiedenen Salze war:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	13,01	13,10	10,89	10,83	12,42
Wasserstoff	1,46	1,35	1,11	1,16	1,18
Sauerstoff	18,02	18,10	17,04	17,05	19,25
Wismuthoxyd	67,51	67,45	70,96	70,96	67,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	12,55	12,53	12,67	11,90	11,99
Wasserstoff	1,21	1,20	1,28	1,11	1,06
Sauerstoff	18,34	18,37	17,81	18,99	18.37
Wismuthoxyd	67,90	67,90	68,24	68,00	68,58
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Obgleich ich weder Kali noch Salpetersäure in den analysirten Salzen auffinden konnte, auch das bei ihrer

Darstellung angewendete salpetersaure Wismuthoxyd rein war, endlich durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelwasserstoff Zuckersäure wieder gewonnen werden konnte, so wage ich doch nicht, auf die angeführten Analysen gestützt, zu behaupten, dafs diese Säure in dem Wismuthsalz mehr Wasser verlieren könne, als in denen mit anderen Basen. Ich glaube vielmehr, dafs es eine geringe Menge einer Verunreinigung enthielt, die meiner Aufmerksamkeit entgangen ist. Die Abweichungen in der Zusammensetzung der dargestellten Salze, und die Unmöglichkeit, für sie, das eine unter No. III und IV verzeichnete ausgenommen, eine einfache Formel zu finden, machen diese Ansicht höchst wahrscheinlich. Späteren Untersuchungen bleibt es daher überlassen, ihre Zusammensetzung mit der der übrigen zuckersauren Salze in Einklang zu bringen.

13) Zuckersaures Kupferoxyd.

Wenn man Kupferoxydhydrat mit Zuckersäure im Ueberschufs kalt behandelt, so erhält man eine grüne Auflösung. Vermeidet man aber einen Ueberschufs der Säure, so fällt in der grünen Auflösung ein grüner Niederschlag zu Boden, welcher durch Kochen nicht schwarz wird, also nicht etwa aus Kupferoxydhydrat besteht. Will man den Niederschlag aussüfsen, so löst er sich nach und nach in dem Waschwasser auf. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen im Wasserbade das Salz nur schwer wieder aus, bis es zuletzt zu einer grünen, durchaus amorphen Masse eintrocknet.

Auch durch doppelte Zersetzung des sauren oder neutralen zuckersauren Kalis mit schwefelsaurem Kupferoxyd läfst sich das Kupferoxydsalz nicht darstellen, denn man erhält durch Vermischen ihrer Auflösungen keinen Niederschlag, weder in der Kälte, noch beim Kochen.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit einem Ueberschufs von Kupferoxydhydrat in der Kälte oder in der

Hitze behandelt, so erhält man, wie im vorigen Falle, eine grüne Auflösung und einen grünen Niederschlag, der sich beim Auswaschen nach und nach auflöst. Beim Abdampfen im Wasserbade wird die Flüssigkeit zuerst fast gallertartig, und endlich bleibt eine amorphe Masse zurück. Es gelang mir durchaus nicht ein krystallisirtes Doppelsalz zu erhalten, von welchem Hefs spricht. Leider führt er nur gelegentlich an, dafs ein solches Salz existire, läfst aber ungesagt, wie er es erhalten habe. Ich will deshalb nicht behaupten, seine Angabe widerlegt zu haben, sondern ich begnüge mich, meiner vergeblichen Versuche, ein solches Salz darzustellen, Erwähnung zu thun.

14) Zuckersaures Silberoxyd.

Die Existenz dieses Salzes, oder besser, die Möglichkeit, es in genügender Reinheit zu erhalten, scheint von allen denen, welche früher diesen Gegenstand bearbeiteten, geläugnet zu werden. Dennoch glaubte ich, Versuche deswegen anstellen zu müssen, weil ich gerade durch dieses Salz die Streitfrage über die Constitution der Zuckersäure zu erledigen hoffte. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir in der That endlich gelungen, es von vollkommen weifser Farbe und im krystallinischen Zustande darzustellen.

Wenn man eine Auflösung von Zuckersäure zu salpetersaurem Silberoxyd setzt, so erhält man, gegen Guérin Varry's Behauptung, weder in der Kälte noch im Kochen, selbst in concentrirten Lösungen, eine Fällung. Wenn man aber, statt der Säure selbst, saures zuckersaures Kali anwendet, so entsteht sogleich ein Niederschlag. Nimmt man neutrales zuckersaures Kali, so erfolgt auch bei gehöriger Concentration der Flüssigkeiten sogleich ein weifser flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen ganz auflöst. In Ammoniak ist er sehr leicht löslich, wird aber in dieser Auflösung bald zersetzt, in-

dem sich metallisches Silber abscheidet. Durch Kochen geschieht dieſs sogleich, und das Silber legt sich dann als Metallspiegel an die Wände des Glases an. Kocht man den aus neutralen Auflösungen frisch gefällten flokkigen Niederschlag, so bildet sich aus ihm ein krystallinisches schwer lösliches Pulver, das leicht ausgewaschen werden kann, aber leicht schwarz wird. Doch erhielt ich einmal ein Salz, das weiſs blieb, ungeachtet es nicht all zu vorsichtig vor dem Lichte geschützt wurde. Nach einigen Bemühungen gelang es mir endlich, das Mittel aufzufinden, durch welches eine Schwärzung ganz vermieden werden kann. Sorgt man nämlich dafür, daſs stets ein Ueberschuſs von zuckersaurem Kali in der Flüssigkeit enthalten ist, so erhält man immer ein weiſses Salz, es müſste denn seyn, daſs das zuckersaure Kali selbst schon unrein wäre. Am besten thut man also, durch Zutröpfeln von nur geringen Mengen der salpetersauren Silberoxyd-Auflösung zu der des zuckersauren Salzes immer nur kleine Antheile zu fällen.

Das so erhaltene krystallinische Pulver bildet, unterm Mikroskop betrachtet, ähnliche concentrische Krystallanhäufungen, wie das Bleioxydsalz, dessen ich oben Erwähnung that. Wenn es beim Erkalten der Auflösung herauskrystallisirt, so besteht es meistens aus dünnen Blättchen, die von zwei parallelen geraden und zwei gebogenen Linien von verschiedener Krümmung umschlossen zu seyn scheinen.

Da dieses Salz, wenn es längere Zeit im Wasserbade erhitzt wird, sich allmälig grau färbt, so muſste ich es, um es zu den Analysen von Feuchtigkeit zu befreien, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknen.

0,500 Grm. gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt, 0,3062 Grm. Kohlensäure und 0,0862 Grm. Wasser. 0,2525 Grm. Silber blieben im Glasschiffchen zurück. Dieſs entspricht 16,72 Kohlenstoff, 1,92 Wasserstoff und 54,24 Silberoxyd.

Aus 0,4793 Grm. desselben Salzes erhielt ich 0,2929 Grm. Kohlensäure, 0,082 Grm. Wasser und 0,2421 Grm. Silber, das heifst, 16,69 Proc. Kohlenstoff, 1,90 Proc. Wasserstoff und 54,25 Proc. Silberoxyd.

Zur Bestätigung dieser Analysen stellte ich das Salz nochmals mit der gröfsten Sorgfalt dar.

0,691 Grm. desselben gaben 0,4286 Grm. Kohlensäure, 0,1234 Grm. Wasser und 0,351 Grm. Silber. Diefs entspricht 16,94 Proc. Kohlenstoff, 1,98 Proc. Wasserstoff und 54,54 Proc. Silberoxyd.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	16,72	16,69	16,94	16,99	6C
Wasserstoff	1,92	1,90	1,98	1,88	8H
Sauerstoff	27,12	27,16	26,54	26,40	7O
Silberoxyd	54,24	54,25	54,54	54,73	Ag

Da ich wünschte, keinen Zweifel über die Zusammensetzung der hypothetischen wasserfreien Zuckersäure übrig zu lassen, so versuchte ich, einen Zuckersäure-Aether darzustellen, was mir aber nicht gelungen ist. Bei der Destillation von Zuckersäure mit Schwefelsäure und Alkohol fand ich weder im Destillat noch im Rückstande in der Retorte eine solche Aetherart, noch bildete sie sich durch Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf eine Auflösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol.

Wenn man die Formeln zusammenstellt, welche für die hinreichend untersuchten zuckersauren Salze nachgewiesen sind, so findet man meistens den Kohlenstoff zum Wasserstoff im Verhältnifs von 6 Atomen zu 8 Atomen. Nirgends ist der Wasserstoffgehalt geringer, selbst nicht beim Silbersalz, wohl aber findet sich bei einigen Krystallwasser, welches bei 100° C. nicht ausgetrieben werden kann, wie bei dem Magnesia-, Kalk- und Zinksalz.

Da aber die Zuckersäure mit Kali und Ammoniak

krystallisirbare saure Salze bildet, so kann die Frage entstehen, ob man ihr Atom nicht verdoppeln, und sie somit für eine zweibasische Säure erklären müsse, oder ob jene Salze als Verbindungen von neutralem Alkalisalz mit Zuckersäurehydrat betrachtet werden müssen.

Für erstere Annahme spricht eigentlich nichts, denn alles was man dafür anführen könnte, widerstreitet durchaus nicht der letzteren, wie die Zusammensetzung der erwähnten sauren Salze und desjenigen Zinksalzes, welches durch Kochen von Zuckersäure mit metallischem Zink erhalten wird. Denn jene können sowohl durch die Formel (12C 16H 14O+Ṙ+Ḣ), als durch (6C 8H 7O +Ṙ)+(6C 8H 7O+Ḣ), dieses sowohl durch (12C 16H 14O+2Żn+Ḣ), als durch 2(6C 8H 7O+Żn) +Ḣ) ausgedrückt werden.

Eben so wenig können gegen dieselbe Facta angeführt werden, die so entscheidend wären, dafs ihre Unrichtigkeit dadurch erwiesen würde.

Vielleicht möchte es zwar scheinen, als wäre ihr die für das Zink-, Kalk- und Magnesiasalz gefundene Zusammensetzung nicht günstig, weil diese Salze mehr Wasser enthalten, als der Zusammensetzung der Zuckersäure in ihren Verbindungen mit Basen entsprechen würde. Allein theils zeigt Thaulow's Analyse des Zinksalzes, dafs das überschüssige Wasser aus demselben ausgetrieben werden kann, und also Krystallwasser, und nicht basisches Wasser ist, theils haben meine Versuche mit der zuckersauren Magnesia dasselbe Resultat gegeben.

Ich erhitzte nämlich etwas davon so lange bei 150° bis 160° C., bis es nichts mehr an Gewicht abnahm, wozu fast ein ganzer Tag nöthig war. Dadurch schien das Salz kaum verändert zu werden, es nahm nur einen schwachen Stich in's Gelbe an.

0,563 Grm. des so getrockneten Salzes liefsen, im Platintiegel so lange geglüht, bis alle Kohle verbrannt

war, 0,1004 Grm. eines vollkommen weifsen Rückstandes von Magnesia. Diefs entspricht 17,83 Proc.

0,601 Grm. desselben eben so getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,106 Grm. Magnesia, das heifst, 17,64 Proc.

Berechnet man die Quantität Magnesia, welche ein Salz enthalten müfste, dessen Formel $6C\,8H\,7O + Mg$ wäre, so findet man 17,71 Proc. Diefs stimmt mit den gefundenen Zahlen so gut überein, dafs kein Zweifel übrig bleibt, ob die angeführte Formel für das untersuchte Salz die richtige sey. Dennoch habe ich es noch anderweit bestätigt, und zwar dadurch, dafs ich aus dem bei 150° bis 160° getrockneten Salze das saure zuckersaure Kali wieder darzustellen vermochte.

Ich schüttelte deswegen das Salz zuerst mit wenigem Wasser an. Hiebei entwickelte sich eine sehr bedeutende Quantität Wärme, indem zugleich das Salz zu einer zusammenhängenden Salzkruste gestand, wofür der Grund ohne Zweifel darin zu suchen ist, dafs das wasserhaltige Salz sich wieder bildete. Durch Zusatz von Kali löste es sich auf, Magnesiahydrat wurde nicht abgeschieden. Als nun Essigsäure hinzugefügt wurde, schied sich das saure zuckersaure Kali nicht aus, wodurch ich zuerst auf die Vermuthung geführt wurde, es möchte die Säure beim Trocknen wirklich verändert worden seyn. Allein da ich bei meinen Versuchen, die Zuckersäure auf eine vortheilhaftere Weise darzustellen, als es früher geschehen war, gefunden hatte, dafs selbst ein nicht sehr beträchtlicher Gehalt an Kalkerde die Abscheidung des sauren Kalisalzes mittelst Essigsäure hindert, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Magnesia eine ähnliche Wirkung äufsern möchte. Deshalb band ich die Säure an Bleioxyd, zersetzte das erhaltene Salz mit Schwefelwasserstoff, und fügte zu der so erhaltenen Säure auf die gewöhnliche Weise Kali und Essigsäure hinzu. Nach kurzer Zeit schied sich das saure zuckersaure Kali ab.

Da diese Thatsachen den angeführten Einwand gegen die Annahme der Formel $12C\,16H\,14O+2\dot{R}$ für die zuckersauren Salze unstatthaft machen, und die Zusammensetzung derselben demnach sowohl durch diese Formel, wie durch $6C\,8H\,7O+\dot{R}$ ausgedrückt werden kann, so vermag ich die oben aufgestellte Frage leider noch nicht zu erledigen. Für jetzt entscheide ich mich jedoch für letztere Formel, als die einfachere. Für sie spricht auch die Zusammensetzung des Doppelsalzes von zuckersaurem und salpetersaurem Bleioxyd. Denn sie wäre danach $(6C\,8H\,7O+\dot{P}b)+\ddot{\dot{N}}\dot{P}b$, während nach der andern Ansicht dafür folgende Formel aufgestellt werden müfste $(12C\,16H\,14O+2\dot{P}b)+2\ddot{\dot{N}}\dot{P}b$. Endlich berechtigen mich dazu meine vergeblichen Versuche, Salze der Zuckersäure mit zwei starken Basen darzustellen.

Nimmt man also für die Zusammensetzung der hypothetischen wasserfreien Zuckersäure die Formel $6C\,8H\,7O$ an, so ist ihr Atomgewicht 1200,64, denn danach würde die Berechnung folgende Zahlen ergeben:

6C =	37,54 Proc.	= 450,72
8H =	4,16 -	= 49,92
7O =	58,30 -	= 700,00
	100	1200,64.

VIII. *Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure; von Dr. C. Voelckel,*

(Dritte Abhandlung; Schluſs von S. 186.)

II. Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums in höherer Temperatur.

Die Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums wurden bereits von Liebig in einer gröſseren Abhandlung (Annalen der Pharmacie, Bd. X S. 1) [1]) beschrieben. Diese Abhandlung galt bis jetzt als ein Muster von einer chemischen Untersuchung; Niemand zweifelte an der Richtigkeit der erhaltenen Resultate, während sie doch eine groſse Berichtigung erleiden, wie wir dieſs in dem Folgenden sehen werden.

Liebig giebt über das Verhalten des Schwefelcyanammoniums Folgendes an, was ich so viel als möglich mit seinen eigenen Worten wiedergebe: »Das Schwefelcyanammonium, oder statt desselben ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium mit 2 Th. Salmiak, zersetzt sich bei einer Temperatur, die den Siedpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, und diese Zersetzung ist um so vollständiger, je weniger man sich beeilt die Temperatur zu steigern. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickelt sich eine beträchtliche Menge Ammoniakgas; nach einiger Zeit bemerkt man Schwefelkohlenstoff, und man sieht in dem Halse der Retorte eine Menge Krystalle von Schwefelammonium. Die Quantität des Ammoniaks ist so beträchtlich, daſs aller Schwefelkohlenstoff als Gas diesem beigemengt bleibt und sich nicht verdichtet; wenn man aber die Ausgangsröhre des Kühlapparats, den man mit der Retorte verbunden hat, in

1) Auch diese Annalen, Bd. XXXIV S. 570.

Wasser leitet, so sieht man mit jeder Gasblase Ammoniak, die sich verdichtet, einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Boden fallen; die Menge desselben beträgt beinahe den vierten Theil vom Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums. Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelt sich kein beständiges Gas, das Schwefelcyanammonium zerlegt sich gänzlich in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und einen neuen Körper, welcher, mit Chlorkalium und überschüssigem Salmiak gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Der Rückstand ist weifsgrau; durch anhaltendes Waschen wird er von den beigemengten Salzen vollkommen befreit. In diesem Zustand ist er in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; er enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber häufig ist ihm Schwefel mechanisch beigemengt, wenn das zu seiner Darstellung angewandte Schwefelcyankalium zu stark geschmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwefelleber bildet. Dieser Schwefel läfst sich aber als gelbes schwereres Pulver durch blofses Schlemmen scheiden.«

Diesen Körper nennt Liebig Melam; derselbe besitzt, nach ihm, folgende Zusammensetzung: $C_6 N_{11} H_9$; er ist, nach ihm, auf die Art entstanden, dafs sich 4 At. Schwefelcyanammonium zerlegten in 1 At. Melam, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 4 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Ammoniak, nach folgendem Schema:

1 At. Melam	6C	+ 11N	+ 9H	
2 At. Schwefelkohlenstoff	2C			+ 4S
5 At. Ammoniak		5N	+ 15H	
4 At. Schwefelwasserstoff			+ 8H	+ 4S
4 At. Schwefelcyanammoium	= 8C	+ 16N	+ 32H	+ 8S.

Es reicht nun schon hin, dieses von Liebig aufgestellte Schema mit seinen eigenen Beobachtungen zu vergleichen, um sich sogleich zu überzeugen, dafs beide in directem Widerspruche mit einander stehen, denn:

Liebig giebt zuerst an, es entweiche eine bedeutende Menge Ammoniak; in dem Schema finden wir nun, dafs von 4 At. Schwefelcyanammonium, welche 8 At. Ammoniak enthalten, 5 At. frei werden sollen; doch dieses ist blofser Schein, indem von den 5 At. Ammoniak noch 4 At. abgezogen werden müssen, welche mit den 4 At. Schwefelwasserstoff zu 2 At. Schwefelammonium sich vereinigen, so dafs also nur ein einziges Atom Ammoniak von den 8 At., die in dem Schwefelcyanammonium enthalten sind, frei wird; dieses ist aber doch keine so bedeutende Menge. Es scheint, dafs Liebig diesen Widerspruch wohl eingesehen habe, denn um denselben zu verdecken, hat er die Atome des Schwefelammoniums getrennt geschrieben, so dafs dadurch 5 At. Ammoniak zum Vorschein kommen.

Liebig bediente sich zu seinen Versuchen nicht des Schwefelcyanammoniums, sondern statt dessen eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Salmiak, und setzte dasselbe in einer Retorte dem freien Feuer aus. Wenn man nun die leichte Zersetzbarkeit der Schwefelblausäure, sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen bedenkt, so ist leicht einzusehen, dafs auf diese Weise, da im Innern der Masse der Retorte, indem zwei der Ingredienzien (Salmiak und gebildetes Chlorkalium) nicht flüssig sind, die Temperatur gewifs viel niedriger ist, als in den äufseren Theilen, welche die Wärme unmittelbar empfangen, eine grofse Mannigfaltigeit der Zersetzungsproducte stattfinden müsse, was auch wirklich der Fall ist.

Zu meinen Versuchen habe ich mich daher nur des Schwefelcyanammoniums bedient, und dasselbe in einem Oelbade erhitzt, dessen Temperatur an einem Thermometer abgelesen werden konnte.

Man erhält das Suhwefelcyanammonium beinahe eben so leicht, wie das Schwefelcyankalium, indem man nur die rohe Lösung des Schwefelcyankaliums, welche man durch Auskochen der geschmolzenen Masse von Blutlau-

gensalz und Schwefel erhält, nach dem Abscheiden des Eisens durch kohlensaures Kali, mit Salmiak vermischt, die Flüssigkeit abdampft und die rückständige Masse mit Weingeist auszieht. Nach dem Abdestilliren des Weingeists erhält man dasselbe, zwar nicht vollkommen rein, sondern geringe Mengen von Salmiak und Chlorkalium enthaltend, welche jedoch für die folgende Untersuchung nichts schaden.

Liebig giebt über das Verhalten des Schwefelcyanammoniums, wie dieſs bereits im Eingange erwähnt wurde, an, dasselbe zersetze sich schon bei einer Temperatur, die einige Grade über dem Siedpunkte des Wassers liege, und die Zersetzung sey um so vollständiger, je weniger man sich beeile die Temperatur zu steigern. Diese Angaben sind vollkommen unrichtig. Wenn man Schwefelcyanammonium in einem Oelbade erhitzt, so fängt es erst bei einer Temperatur von 170° C. an zu schmelzen, ohne im Geringsten bei dieser Temperatur eine Veränderung zu erleiden. Wenn man die Temperatur noch steigert, so bemerkt man den Anfang der Zersetzung bei 205° C. Es geräth bei dieser Temperatur in ein schwaches Kochen; es entweicht zuerst Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, so wie einige andere Körper, auf die ich weiter unten wieder zurückkomme. Die Zersetzung ist aber bei dieser Temperatur nur gering, nach einiger Zeit, während der man das Schwefelcyanammonium beständig auf dieser Temperatur erhält, hört sie beinahe ganz auf. Erhöht man die Temperatur um einige Grade, so beginnt die Zersetzung wieder von Neuem, nimmt aber auch nach einiger Zeit wieder ab. Wenn man nun die Temperatur nach und nach bis auf 250° C. steigert, so ist die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums doch nur unvollständig. Das Schwefelcyanammonium bleibt beständig flüssig, nimmt aber nach und nach eine dunkle Farbe an.

Um die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums *einigermafsen* vollständig zu machen, mufs man dasselbe

längere Zeit einer Temperatur von 260° bis 270° C. aussetzen. Wenn die Gasentwicklung, welche längere Zeit sehr heftig und stürmisch von Statten ging, nach und nach abnimmt, unterbricht man die Operation. Es treten nun hiebei folgende flüchtige Zersetzungsproducte auf: Zuerst beim Beginn der Operation Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, Schwefel, mehrfach Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium und Cyanammonium; zugleich entsteht eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, die sich im Halse der Retorte als gelbe federartige Krystalle ansetzen; ein Theil derselben wird bis in das Wasser, worin die Gasleitungsröhre mündet, fortgerissen. Die anfangs gelbe Farbe des Wassers geht nun, in Berührung mit der Luft, nach und nach in eine schöne rothe über. Nach den Beobachtungen von Zeise ist dieſs der Fall mit dem Ammoniumsulfocarbonat, wenn es mit Luft und Wasser in Berührung kommt; auch verhalten sich die Krystalle ganz wie es Zeise angiebt, so daſs kein Zweifel obwaltet über ihre Identität.

Nach Liebig's Angaben erhält man als flüchtige Producte bei der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums nur: Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und einfach Schwefelammonium.

Die Erklärung über die Bildung dieser verschiedenen flüchtigen Producte kann erst später nach Betrachtung der nicht flüchtigen gegeben werden.

Die in der Retorte zurückgebliebene, in der Wärme flüssige, beim Erkalten feste Masse besteht zum groſsen Theil aus unzersetztem Schwefelcyanammonium, so wie aus einigen neuen, in Wasser mehr oder weniger leicht auflöslichen Körpern. Um diese zu erhalten, übergieſst man die Masse mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser. Das unzersetzte Schwefelcyanammonium löst sich darin nebst einem andern Körper mit gelblicher Farbe unter Zurücklassung einer schmutziggrauen Substanz auf.

Man wäscht die letztere auf einem Filter einigemal mit kaltem Wasser aus, und fügt das Auswaschwasser zur ersten Lösung. Man behandelt darauf die schmutziggraue Substanz mit einem gröfseren Volumen kochenden Wassers, sie löst sich darin auf, mit Zurücklassung einer geringen Menge eines braunen unlöslichen Körpers und etwas Schwefels. Die wässerige Lösung ist gelblich gefärbt, reagirt schwach sauer und setzt beim Erkalten einen gelben Körper ab; wir wollen diesen einstweilen mit *a* bezeichnen. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, sie reagirt noch sauer, und wurde nun bis zur Hälfte abgedampft; beim Erkalten schied sich ein weifser pulverförmiger Körper ab, welcher abfiltrirt, etwas ausgewaschen, und, um die Mutterlauge so viel wie möglich zu entfernen, stark zwischen Filtrirpapier gepreſst wurde; wir wollen ihn mit *b* bezeichnen. Beim weiteren Abdampfen, bis auf den vierten Theil der ursprünglichen Flüssigkeit, scheidet sich zuerst noch eine geringe Menge von dem Körper *b* ab, darauf ein anderer pulverförmiger Körper, den wir mit *c* bezeichnen. In der Mutterlauge bleibt eine geringe Menge Schwefelcyanammonium, eine kleine Menge des Körpers *c*, so wie eines krystallinischen Körpers *d*, der aber in gröfserer Menge in der ersten Flüssigkeit, welche die gröfste Menge des unzersetzten Schwefelcyanammoniums enthält, sich findet. Man erhält ihn daraus, wenn man dieselbe auf ein kleines Volumen abdampft; beim Erkalten scheidet er sich als ein weifses krystallinisches Pulver ab; dasselbe wurde abfiltrirt, etwas abgewaschen und stark gepreſst.

Was den Körper *a* betrifft, so ist dieser ein Gemenge eines gelben und weifsen Körpers, die beide in Wasser schwerlöslich sind; der gelbe Körper ist aber etwas leichter löslich als der weifse. Behandelt man daher den Körper *a* mit kleineren Mengen kochenden Wassers, so löst sich zuerst der gelbe Körper mit Zurück-

lassung des weifsen auf. Es läfst sich jedoch auf diese Art der gelbe Körper nicht in reinem Zustand erhalten, doch wurde davon, um wenigstens zu sehen, woraus dieser Körper entstanden sey, eine Analyse gemacht.

0,247 Grm. gaben 0,260 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

0,252 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten 0,082 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 4,68 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen giebt diefs:

Kohlenstoff	=28,77
Stickstoff	=62,74
Wasserstoff	= 3,81
Schwefel	= 4,68
	100,00.

Aus der Vergleichung des Gehaltes an Kohlenstoff mit dem des Stickstoffs und Schwefels ergiebt sich, dafs der Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist; ferner geht aus der Vergleichung des Gehaltes an Stickstoff mit dem des Wasserstoffs hervor, dafs bei seiner Bildung ein Theil des Schwefels mit einem Theil Wasserstoff als Schwefelwasserstoff entwich. Der gelbe Körper *a* wird nur in kleiner Menge erhalten, und doch ist die Kenntnifs seiner Entstehung für die Erklärung der Bildung einiger anderen Körper wichtig, wie wir diefs später sehen werden.

Der weifse Körper *a* ist wie der gelbe vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen liefert er wie jener die allgemeinen Zersetzungsproducte, Schwefelkohlenstoff etc.

0,2985 Grm. gaben 0,305 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

0,416 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferten 0,114 Grm. schwefelsauren Baryt =3,78 Proc. Schwefel.

In 100 Theilen giebt diefs:

Kohlenstoff	=27,93
Stickstoff	=63,80
Wasserstoff	= 4,49
Schwefel	= 3,78
	100,00.

Sucht man auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen, so erhält man folgende: $C_{41} N_{80} H_{80} S_2$. Aus dieser Formel folgt, dafs der Körper ein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure ist, daraus entstanden, dafs der gröfste Theil des Schwefels mit einem Theil Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dafs dieser Körper seines hohen Atomgewichts wegen ein einfacher sey, vielmehr glaube ich, dafs er ein Gemenge von dem Endglied $C_4 N_8 H_8$, und einer andern Schwefelverbindung ist, welche bei steigender Temperatur ebenfalls in das Endglied $C_4 N_8 H_8$ übergeht; denn wenn wir von der Formel $C_{41} N_{80} H_{80} S_2$ 1 At. Schwefelkohlenstoff abziehen, so erhalten wir noch $C_{40} N_{80} H_{80} = 10 (C_4 N_8 H_8)$.

Der Körper *b* wurde nach dem Auswaschen und wiederholtem Pressen in einer kleinen Menge kochenden Alkohols aufgelöst, um ihn von geringen Mengen der Körper *a* zu trennen; beim Erkalten und weiteren Verdampfen der Lösung erhält man den Körper *b* als ein weifses nicht krystallinisches Pulver; derselbe ist eine neue Schwefelverbindung; ich habe ihm wegen seiner weifsen Farbe den Namen *Alphēnsulfid* gegeben, abgeleitet aus dem griechischen *Ἀλφὸς*, weifs.

Das Alphēnsulfid ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich dagegen in kochendem Wasser und Alkohol; beim Erhitzen schmilzt es, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium, Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wäfsrige Lösung rea-

girt schwach sauer, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, in Säuren unlöslichen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichweifsen, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, mit schwefelsaurem Zinkoxyd nach einiger Zeit einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich aber wieder in verdünnten Säuren auflöst; Bleisalze dagegen werden nicht gefällt.

I. 0,331 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,302 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

II. 0,441 Grm. gaben 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

III. 0,341 Grm. mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferten 0,331 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,39 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
10 At. Kohlenstoff	751,20	24,80	24,94	24,86	
20 At. Stickstoff	1750,00	57,79			
20 At. Wasserstoff	125,00	4,13	4,41	4,35	
2 At. Schwefel	402,31	13,28			13,39
Atomengewicht	3028,51	100,00.			

Das Atomengewicht des Alphēnsulfids konnte bis jetzt nicht bestimmt werden, indem man mit Bleisalzen keinen Niederschlag erhält, und der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd eine Doppelverbindung eines Silbersafzes dieses Körpers mit salpetersaurem Silberoxyd ist, welche sich nicht gut zur Bestimmung des Atomengewichts eignet. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dafs die angenommene Formel, welche die einfachste ist, die man auf die Zahlenresultate berechnen kann, die richtige sey; in diesem Falle ist die rationelle Formel

$$C_{10}N_{20}H_{18}S + H_2S.$$

Der Körper *c* wurde durch mehrmaliges Auflösen und Abscheiden, indem man das zuerst Abgeschiedene nicht benutzte, so viel als möglich von dem Alphēnsulfid

getrennt; er zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Alphēnsulfid; wir wollen ihn deswegen *Phalēnsulfid* nennen.

I. 0,239 Grm. gaben 0,222 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

II. 0,305 Grm. gaben 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser.

III. 0,321 Grm. gaben 0,267 Grm. schwefelsauren Baryt =11,47 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
12 At. Kohlenstoff	901,44	25,36	25,40	25,37	
24 At. Stickstoff	2100,00	59,11			
24 At. Wasserstoff	150,00	4,21	4,40	4,33	
2 At. Schwefel	402,31	11,32			11,47
Atomengewicht	=3553,75	100,00.			

Das Atomengewicht des Phalēnsulfids konnte bis jetzt auch nicht bestimmt werden; doch ist die rationelle Formel, da es ebenfalls eine Sulfosäure ist: $C_{12}N_{24}H_{22}S + H_2S$.

Der Körper *d* wurde nach dem Abwaschen mit Wasser und starkem Pressen in Alkohol aufgelöst; diese alkoholische Lösung ist etwas gefärbt; beim Erkalten derselben scheidet sich zuerst eine kleine Menge gelblicher kleiner Krystalle aus. Bei fernerem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man den Körper *d* als ein krystallinisches Pulver; man nimmt nur die ersten Portionen, indem die letzteren unrein sind, wäscht dieselben mit Alkohol ab, und preſst sie nochmals stark, um alle fremdartige Mutterlauge zu entfernen.

Dieser Körper ist ebenfalls eine Sulfosäure, er steht hinsichtlich seiner Zusammensetzuug in einem einfachen Verhältnifs zu den vorigen; wir wollen ihn deshalb *Phelēnsulfid* nennen.

Das Phelënsulfid liefert beim Erhitzen die nämlichen Producte, wie die beiden früheren, mit denen es die gröfste Aehnlichkeit zeigt; die wäfsrige Lösung desselben reagirt ebenfalls sauer, verhält sich gegen Metallsalze wie die der früheren, nur fällt sie die Zinksalze nicht.

Es gaben:

I. 0,277 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,262 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

II. 0,361 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,340 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

III. 0,307 Grm. bei 100° C. getrocknet, 0,226 Grm. schwefelsauren Baryt = 10,15 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
14 At. Kohlenstoff	1051,68	25,78	25,85	25,75	
28 At. Stickstoff	2450,00	60,09			
28 At. Wasserstoff	175,00	4,29	4,45	4,58	
2 At. Schwefel	402,31	9,84			10,15
Atomengewicht	= 4078,99	100,00.			

Die rationelle Formel dieses Körpers ist ähnlich der der früheren: $C_{14}N_{28}H_{26}S + H_2S$.

Wir haben nun hier drei Körper kennen gelernt, die in ihrer Zusammensetzung eine grofse Aehnlichkeit besitzen, nämlich: $C_{10}N_{20}H_{20}S_2$, $C_{12}N_{24}H_{24}S_2$, $C_{14}N_{28}H_{28}S_2$; wir werden später unter den Zersetzungsproducten bei 300° C. das Endglied dieser Reihe, nämlich das *Argënsulfid* $= C_{16}N_{32}H_{32}S_2$ kennen lernen. Diese vier Körper haben ein gemeinschaftliches constantes Glied, nämlich 2 At. Schwefel; ferner ist das Verhältnifs der Atome von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff in allen = 1 : 2 : 2. Nur die absolute Anzahl ist bei den einzelnen Körpern verschieden, aber auch diese steht wieder in einem einfachen Verhältnifs, nämlich

wie 5 : 6 : 7 : 8. Wegen dieser Regelmäfsigkeit können wir die Zusammensetzung aller dieser Körper durch eine mathematische Formel ausdrücken, sie ist: $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$; die rationelle ist:

$$C_xN_{2x}H_{(2x-2)}S + H_2S.$$

In diesem Ausdruck haben wir nur eine einzige unbekannte Gröfse x; diese hat für die vier Körper die Werthe 10, 12, 14, 16.

Die allgemeine Formel dieser vier Körper

$$C_xN_{2x}H_{2x}S_2$$

hat mit den Formeln zweier anderen Körperreihen, die aus der Ueberschwefelblausäure entstanden sind, die gröfste Aehnlichkeit. Die Formeln dieser letzteren heifsen, wie dieſs Seite 185 angegeben wurde: $C_xN_{2x}H_{2x}S_{x-y}$ und $C_{2x-z}N_{2x}H_{2x}S_{(3x-2z-y)}$. Die Formel $C_xN_{2x}H_{2x}S_{x-y}$ geht nun in die Formel $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ über, sobald die Gröfse $x-y$, welche in jener Körpergruppe gröfser als 2 ist, durch beständiges Zunehmen von y gleich der constanten Zahl 2 wird. Es folgt also hieraus, dafs die Körpergruppe $C_xN_{2x}H_{2x}S_{x-y}$ durch bloſses Abscheiden von Schwefel in die Körpergruppe $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ übergehen kann.

Betrachten wir nun die Formel

$$C_{2x-z}N_{2x}H_{2x}S_{(3x-2z-y)};$$

diese geht zunächst, wie dieſs bereits früher erörtert wurde, in die Formel $C_xN_{zx}H_{2x}S_{x-y}$ über, wenn die Gröfse z, welche kleiner als x ist, durch beständiges Wachsen $=x$ wird; die Formel $C_xN_{2x}H_{2x}S_{x-y}$ geht wieder, wie dieſs oben gezeigt wurde, durch Zunehmen der Gröfse y in die Formel $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ über. Es folgt also hieraus, dafs auch die Körperreihe $C_{2x-z}N_{2x}H_{2x}S_{(3x-2z-y)}$ durch Abgabe von Kohlenstoff und Schwefel, als Schwefelkohlenstoff und Schwefel, in die Körperreihe $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ übergehen kann. Aus diesen Betrachtungen schon wird es sehr wahrscheinlich, dafs die Körpergruppe $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ *ebenfalls* aus der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure

entstanden ist; auch lassen sich diese Körper weder aus der Zusammensetzung der Schwefelblausäure, noch der des Schwefelcyanammoniums als solches, sondern nur aus der der Ueberschwefelblausäure auf eine leichte Art ableiten. Sie sind daraus entstanden, indem ein Theil des Schwefels mit der Hälfte des Kohlenstoffs der Ueberschwefelblausäure zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte, ein anderer Theil des Schwefels mit dem neuen Körper in Verbindung blieb, während ein dritter Theil frei wurde. Wir können auch hier wieder für diese Ableitung eine mathematische Formel wählen. Die Formel für x Atome Ueberschwefelblausäure ist $C_{2x}N_{2x}H_{2x}S_{3x}$; wenn nun die Ueberschwefelblausäure durch Zersetzung in höherer Temperatur in die Körpergruppe $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$ übergeht, so vereinigen sich x At. Kohlenstoff mit $2x$ At. Schwefel zu x At. Schwefelkohlenstoff, und $(x-2)$ At. Schwefel werden frei; denn:

$$C_{2x}N_{2x}H_{2x}S_{3x} = C_xN_{2x}H_{2x}S_2 + x(CS_2) + (x-2)S.$$

Für die vier Körper hat x nach einander die Werthe 10, 12, 14, 16. Für das Alphēnsulfid $C_{10}N_{20}H_{20}S_2$ ist $x=10$. Das Alphēnsulfid ist daher entstanden, wenn wir in der obigen Formel für x den Werth 10 substituiren, indem 10 At. Ueberschwefelblausäure sich zerlegten in: 1 At. Alphēnsulfid, 10 At. Schwefelkohlenstoff und 8 At. Schwefel.

1 At.	Alphēnsulfid	=	10C	+ 20N +	20H +	2S
10 At.	Schwefelkohlenstoff	=	10C		+	20S
8 At.	Schwefel	=				8S
10 At.	Ueberschwefelblaus.	=	20C	+ 20N +	20H +	30S

Bei verschiedenen Darstellungen erhält man die einzelnen Körper in dieser Gruppe in ungleicher Menge, manchmal fehlt sogar das erste Glied (Alphēnsulfid). Die Körper gehen nämlich nach und nach in einander über, blofs unter Abscheidung von Schwefel; so z. B. geht das Alphēnsulfid in das Phalēnsulfid über, indem 12 Atome

des erstern sich in 10 At. des letztern und 4 At. Schwefel zerlegen.

12 At. Alphēnsulfid $=C_{120}N_{240}H_{240}S_{24}$ ist gleich
10 At. Phalēnsulfid $=C_{120}N_{240}H_{240}S_{20}+4$ At Schwefel.

Auf ähnliche Weise geht wieder das Phalēnsulfid über in das Phelēnsulfid, und dieses wieder, wie wir später sehen werden, in das Argēnsulfid.

Nach der Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Körper ist es nun leicht eine Erklärung über die Entstehung aller Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 260° bis 270° C. zu geben: Das Schwefelcyanammonium zerlegt sich nämlich, wie beinahe alle Ammoniaksalze, in höherer Temperatur zuerst in seine beiden Bestandtheile, Schwefelblausäure und Ammoniak, welches letztere entweicht. Die Schwefelblausänre setzt sich nun, sobald sie frei wird, zum Theil wieder um in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, letztere verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Cyanammonium. Die Ueberschwefelblausäure erleidet nun zwei verschiedene Zersetzungen; sie zerlegt sich 1) unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff in den gelben Körper *a*; das Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Schwefelammonium [1]), dieses letztere wieder zum Theil mit Schwefel zu mehrfach Schwefelammonium, zum Theil mit Schwefelkohlenstoff zu Ammoniumsulfocarbonat; der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Schwefel entweichen, nur letzterer bleibt zum Theil in Rückstand. 2) Unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Schwefel in die Körpergruppe des Alphēnsulfids. Ein anderer Theil der

1) Da nun der gelbe Körper *a* nicht in grofser Menge auftritt, so kann sich auch keine grofse Menge Schwefelammonium bilden, wie dieſs wirklich der Fall ist, indem die Menge des Schwefelammoniums sehr klein gegen die Menge des freien Ammoniaks ist. Es kann sich nur aufserdem noch eine kleine Menge Schwefelammonium unter Zersetzung des Ammoniaks durch den freien Schwefel bilden.

Schwefelblausäure setzt sich unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in den weifsen Körper *a* um.

Ein Theil Schwefelcyanammoniums verflüchtigt sich unzersetzt; ein gröfserer Theil bleibt unzersetzt im Rückstande.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 300° C.

Steigert man die Temperatur, der man das Schwefelcyanammonium aussetzt, nach und nach bis auf 300° C., so wird die Zersetzung, wenn die Temperatur anhaltend war, viel vollständiger; die anfangs flüssige Masse wird nach und nach immer consistenter, doch wird selbst bei dieser Temperatur nicht alles Schwefelcyanammonium zersetzt. Es entstehen wieder dieselben flüchtigen Producte ganz auf dieselbe Weise, wie bei 260° bis 270° C. Die Masse wird beim Erkalten fest; übergiefst man dieselbe mit Wasser, so löst sich das noch unzersetzte Schwefelcyanammonium auf, mit Zurücklassung einer gröfseren Menge eines in Wasser beinahe unlöslichen Körpers. Dieser Körper besitzt eine gelblich-graulichweifse Farbe, und ist, wie man diefs schon mit bloſsem Auge sieht, ein Gemenge. Man behandelt denselben zuerst mit einer kleineren Menge kochenden Wassers, wäscht denselben etwas aus und dampft sämmtliche Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen ab. Beim Erkalten scheidet sich ein weifser krystallinischer Körper ab; dieser ist ein Gemenge von dem Phelēnsulfid mit einer neuen Schwefelverbindung, dem Argēnsulfid. Man filtrirt diesen Körper ab, preſst ihn stark zwischen Filtrirpapier und behandelt ihn mit kochendem Alkohol; das Phelēnsulfid, so wie die geringen Mengen von anhängendem Schwelcyanammonium lösen sich darin leicht auf, mit Zurücklassung des Argēnsulfids, welches schwer löslich ist; man wäscht dasselbe etwas mit kaltem Alkohol ab, preſst es noch einmal, löst es darauf in kochendem Wasser auf, und läfst

die Lösung langsam verdunsten. Das Argēnsulfid scheidet sich dann in kleinen farblosen Krystallen aus.

Das *Argēnsulfid* (der Name ist abgeleitet von ἀργὸς, weifs) schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium und Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wäfsrige Lösung desselben reagirt schwach sauer, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, Kupfer- und Bleisalze werden nicht gefällt.

I. 0,273 Grm. gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

II. 0,301 Grm. gaben 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

III. 0,266 Grm. lieferten 0,169 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 8,78 Proc. Schwefel.

Diefs entspricht:

	Berechnet.		Gefunden:		
			I.	II.	III.
16 At. Kohlenstoff	=1201,92	26,10	25,84	25,97	
32 At. Stickstoff	=2800,00	60,81			
32 At. Wasserstoff	= 200,00	4,34	4,62	4,53	
2 At. Schwefel	= 402,31	8,75			8,78
Atomengewicht	=4604,23	100,00.			

Diefs ist der vierte Körper, von dem wir bereits oben sprachen, in der Körpergruppe $C_xN_{2x}H_{2x}S_2$; das Atomengewicht konnte, wie das der früheren, bis jetzt noch nicht bestimmt werden.

Das Argēnsulfid ist das letzte Glied in dieser Gruppe, indem es bei etwas stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Schwefel in einen anderen Körper übergeht. Der in Wasser beinahe unlösliche gelblich-graulichweifse Körper ist, wie diefs bereits oben angegeben wurde, ein Gemenge. Er besteht zum gröfsten Theil aus einem schwefelfreien Körper von folgender Zusammensetzung: $C_4N_8H_8$,

den

den ich einstweilen *Polien* nennen will, und der, wie dieſs bereits bei den Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure angegeben wurde, das Endglied der Körperreihe ist, die aus der Zersetzung der Schwefelblausäure unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff entstanden sind.

Um das Polien im reinen Zustande aus dem rohen Körper zu erhalten, behandelt man denselben zuerst mehreremal mit einer groſsen Menge kochenden Wassers. Die wäſsrigen Flüssigkeiten sind farblos; die erste scheidet beim Erkalten einen weiſsen voluminösen Körper ab, der schwer zu filtriren ist, nach dem Trocknen dem Gewichte nach aber nur sehr wenig beträgt. Dieser Körper ist weiſs, giebt beim Erhitzen nur Spuren von Schwefelammonium, und ist ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure, aber wahrscheinlich zunächst des gelben Körpers *a*, den wir bei den Zersetzungsproducten bei 260° bis 270° C. kennen gelernt haben.

0,350 Grm. gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Dieſs giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	=27,65
Stickstoff	=68,38
Wasserstoff	= 3,97
	100,00.

Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff stehen in diesem Körper in keinem einfachen Verhältniſs; die einfachste Formel, die man auf obige Zahlen berechnen kann, ist $C_{12}N_{25}H_{20}$. Daraus folgt, daſs dieser Körper, wie oben angegeben wurde, ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist; doch muſs ich es dahin gestellt seyn lassen, ob dieser Körper ein einfacher sey. Die geringe Menge, in der ich denselben erhielt, erlaubte keine weiteren Trennungsversuche.

Die zweite und dritte Auskochung des rohen Kör-

pers mit einer grofsen Menge Wasser scheidet beim Erkalten einen weifsen pulverförmigen Körper ab; dieser ist beinahe reines Poliën.

Man kocht darauf den rohen Körper mit einer kleineren Menge verdünnter Salzsäure aus; diese löst eine kleine Menge eines andern weifsen, durch Ammoniak fällbaren Körpers auf. Die geringe Menge dieses Körpers erlaubte nicht eine Analyse davon zu machen.

Man behandelt darauf den rohen Körper mit verdünntem kochenden Kali; dieses löst eine geringe Menge eines gelben, durch Säuren fällbaren Körpers.

Nach diesen Behandlungen besitzt das Poliën eine gelblichweifse Farbe; diese Farbe ist ihm nicht eigenthümlich, im reinen Zustand ist es vollkommen weifs. Sie rührt von einem fremden Körper her, der jedoch in so geringer Menge vorhanden ist, dafs er keinen Einfluſs auf die Analyse ausübt.

Im ganz reinen Zustand erhält man das Poliën, wenn man das gelblichweifse mit einer grofsen Menge Wasser kocht; beim Erkalten und weiteren Abdampfen der Lösung scheidet es sich als ein weifser pulverförmiger Körper aus. Man kann sich jedoch auf diese Weise, da das Poliën nur äufserst wenig auflöslich ist, nur geringe Mengen davon verschaffen.

I. 0,248 Grm. von dem weifsen Poliën bei 100° C. getrocknet, gaben 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

II. 0,326 Grm. von dem gelblichweifsen lieferten 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

III. 0,338 Grm. von dem gelblichweifsen lieferten 0,350 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
4 At. Kohlenstoff =	300,48	28,60	28,33	28,36	28,41
8 At. Stickstoff =	700,00	66,63	66,89	66,81	66,89
8 At. Wasserstoff =	50,00	4,77	4,78	4,83	4,70
Atomengewicht =	1050,48	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Poliën ist vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen bläht es sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, und verwandelt sich in einen graulichweifsen Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. In concentrirtem Kali löst es sich beim Kochen leicht auf zersetzt sich aber bei einigem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak. Auf diese Zersetzungsproducte des Poliëns werde ich in einer anderen Abhandlung wieder zurückkommen, wo ich auch das Atomgewicht des Poliëns genau zu bestimmen suchen werde; einstweilen habe ich das obige aus gewissen Gründen angenommen.

Das Poliën ist das Endglied in der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure; es ist, wenn das angenommene Atomengewicht das richtige ist, entstanden, indem aus 4 At. Schwefelblausäure aller Schwefel mit der Hälfte des Kohlenstoffs zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte.

1 At. Poliën	$= C_4 N_8 H_8$
4 At. Schwefelkohlenstoff	$= C_4 \quad S_8$
4 At. Schwefelblausäure	$= C_8 N_8 H_8 S_8$

Die Erklärung der Bildung der Zersetzungsproducte des Schwefelammoniums bei 300° C. ist ganz ähnlich der bei 260° bis 270° C., so dafs ich sie hier füglich übergehen kann.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 310° bis 320° C.

Setzt man Schwefelcyanammonium einer Temperatur von 310° bis 320° C. aus, so ist die Zersetzung

nach einiger Zeit beinahe so vollständig; es findet sich nach Unterbrechung der Operation nur wenig unzersetztes Schwefelcyanammonium; wahrscheinlich würde auch dieses vollständig zersetzt worden seyn, wenn man den Versuch längere Zeit fortgesetzt hätte; die flüchtigen Producte sind dieselben, wie bei den früheren Versuchen. Die anfangs flüssige Masse, wird nach und nach dickflüssig, teigartig, zuletzt fest, sie besitzt eine graulich gelblichweifse Farbe; sie besteht gröfstentheils aus Poliën [1]), nebst den andern schon unter den Zersetzungsproducten bei 300° C. betrachteten Körpern. Das Argënsulfid $C_{16}C_{32}H_{32}S_2$ findet sich jedoch hier nur in ganz geringer Menge, und da man keine Zersetzungsproducte desselben auffinden konnte, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs dasselbe unter Abgabe von Schwefel auf ähnliche Weise in das Poliën $C_4N_8H_8$ überging, wie die Schwefelblausäure $C_2N_2H_2S_2$ unter gewissen Verhältnissen in Blausäure $C_2N_2H_2$ und Schwefel sich verwandelt. Die Schwefelblausäure setzt sich nämlich zuerst in Blausäure und Ueberschwefelblausäure um; und letztere zerlegt sich wieder in höherer Temperatur in Schwefel und Schwefelblausäure.

Ist nun die obige Ansicht über die Umsetzung des Argëns richtig, so kommen also die beiden Hauptzersetzungsreihen der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure wieder in einem einzigen Glied, dem Poliën $=C_4N_8H_8$, zusammen.

Verhalten des Poliëns bei weiterem Erhitzen.

Setzt man das Poliën $C_4N_8H_8$ einer noch höheren Temperatur aus, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und liefert eine Reihe von Körpern, deren Endglied ein Körper ist, den ich *Glaucën* nennen will. Dieses besitzt die Formel $C_4N_6H_2$, und ist aus

1) Die Analyse III ist von einem solchen auf die früher angegebene Weise gereinigten Poliën.

dem Poliēn durch Abscheiden von einem Doppelatom Ammoniak entstanden, denn:

1 At. Glaucēn	$=C_4N_6H_2$
2 At. Ammoniak	$=N_2H_6$
1 At. Poliēn	$=C_4N_8H_8$.

Dieses Glaucēn verschwindet nun in stärkerer anhaltender Glühhitze vollständig, indem es sich in Cyan, Blausäure und Stickgas zerlegt.

1 At. Blausäure	$=C_2N_2H_2$
1 At. Cyan	$=C_2N_2$
2 At. Stickstoff	$=N_2$
1 At. Glaucēn	$=C_4N_6H_2$.

Wie viel Zwischenglieder nun zwischen dem Poliēn und Glaucēn liegen, kann ich bis jetzt nicht sagen; ich werde dasselbe so viel wie möglich in einer anderen Abhandlung zu ermitteln suchen.

Ein solches offenbares Gemenge von diesen Zersetzungsproducten ist nun das *Melam* von Liebig. Doch würde man sehr irren, wenn man glauben wollte, es enthielte nur Poliēn und dessen Zersetzungsproducte, denn es enthält zugleich noch Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 260° bis 300° C., wie diefs aus der Angabe von Liebig hervorgeht, dafs das Melam häufig Schwefel mechanisch beigemengt enthält; denn ist die Temperatur nur anhaltend und durchgehends in der Masse 300° C., so ist aller Schwefel sublimirt. Es ist auch leicht einzusehen, dafs nach der Liebig'schen Darstellung nur ein sehr gemengtes Product erhalten werden konnte. Wenn man die einzelnen Angaben von Liebig über das Melam mit einander vergleicht, so sieht man schon, dafs sie nicht genau mit einander übereinstimmen, und das Liebig zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedene Körper in Händen hatte.

Schon die Formel $C_6N_{11}H_9$ ist unwahrscheinlich, indem man bis jetzt in allen genau bestimmten Körpern niemals eine ungerade Anzahl von Atomen Stickstoff und Wasserstoff fand. Man könnte zwar die Formel, um gerade Zahlen zu erhalten, verdoppeln; dann wird aber dieselbe zu hoch, als dafs sie wahrscheinlich wäre.

Noch ein anderes Verhalten des Melams macht es wahrscheinlich, dafs es ein Gemenge ist, nämlich das zu Kali. Es entsteht hiebei, nach den Versuchen von Liebig, nebst einem andern Körper, dem Ammēlin, das Melanin $C_6N_{12}H_{12}$, welches genau die procentische Zusammensetzung des Poliēns $C_4N_8H_8$ besitzt. Nimmt man nun an, das Melam sey ein Gemenge von Poliēn und einem Zersetzungsproduct desselben, so läfst sich die Bildung des Melanins leicht erklären, indem dann beim Behandeln mit Kali nur eine theilweise Zersetzung des Poliēns in den andern isomerischen Zustand, in das Melanin, stattfindet.

Ich will mich jedoch darüber nicht weiter in Speculationen einlassen, sondern in einer andern Abhandlung die Versuche sprechen lassen. Ich will hier nur noch eine Angabe von Liebig berichtigen. Liebig sagt Seite 15: Man hat in allen Versuchen, von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt.

Bei meinen Versuchen bin ich nie so glücklich gewesen, indem sich immer ein Theil des Schwefelcyanammoniums unzersetzt verflüchtigte. Die Menge des auf diese Weise unzersetzt entweichenden Schwefelcyanammoniums nimmt mit der Temperatur zu, und ist bei gleicher Temperatur abhängig von dem Gefäfse, worin man die Erhitzung vornimmt. Wendet man eine Abdampfungsschale an, so entweicht der gröfste Theil des Schwefelcyanammoniums als ein weifser Dampf unzersetzt. In einer Retorte ist diefs weniger der Fall, noch weniger *in einem* langhalsigen Kolben, indem in dem oberen Theil

desselben das verflüchtigte Schwefelcyanammonium sich zum Theil condensirt und im flüssigen Zustande an den Seiten herunterrinnt. Aufserdem erleidet das Schwefelcyanammonium nicht eine, sondern verschiedene Zersetzungen zu gleicher Zeit, die gewifs bei jedem Versuche in ungleichem Maafsstabe auftreten, so dafs nicht daran zu denken ist, dafs man bei einem Versuche eine nach einer Rechnung genau vorausbestimmte Menge unlöslicher Körper erhält.

Mellon.

Auf diesen Namen mufs ich nochmals zurückkommen. Bekanntlich hat Liebig mehrere Körper, die durch Erhitzen von andern Substanzen, als Cyanoxysulfid, Melam etc., erhalten werden, als einen einzigen Körper und Radical von der Formel C_6N_8 zusammengefafst. Die verschiedene Zusammensetzung dieser Körper wurde schon in meiner zweiten Abhandlung nachgewiesen; sie läfst sich nun, nachdem wir das Verhalten der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur kennen gelernt haben, leicht erklären. Das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure ist der Körper $C_4N_6H_2$. Das Cyanoxysulfid $C_8N_8H_4OS_8$ kann nun nicht unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in den Körper

$$C_4N_6H_2$$

übergehen, eben so wenig z. B. das Phaiēnsulfid

$$C_8N_{12}H_{10}S_4.$$

Diese beiden Verbindungen müssen beim Erhitzen Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung liefern, was auch die Analysen beweisen, die aber alle darin übereinstimmen, dafs sie sich beim Erhitzen unter Entwicklung von ungleichen Mengen Cyan, Blausäure und Stickgas vollständig zersetzen. Es ist unmöglich, dafs Liebig von seinen, auf verschiedene Weise erhaltenen Körpern Analysen gemacht habe, denn 1 bis 2 Proc. Was-

serstoff und 6 bis 8 Proc. Kohlenstoff können nicht als Beobachtungsfehler vorkommen.

Eben so verhält es sich mit der Bildung der vermeintlichen Mellonwasserstoffsäure, $C_6 N_8 H_2$, beim Erhitzen der Ueberschwefelblausäure bis zu 312° C., die Liebig nach einer Angabe in einer Note zu meiner ersten Abhandlung erhalten haben will. Diese vermeintliche Melonwasserstoffsäure ist nichts anderes als unreines Poliēn $C_4 N_8 H_8$; selbst wenn man dieses noch stärker erhitzt, erhält man keine Mellonwasserstoffsäure, sondern das Glaucēn $C_4 N_6 H_2$.

Eine Analyse von einem solchen Körper, der durch rasches Erhitzen von Ueberschwefelblausäure in einem Platintiegel bis zum starken Glühen erhalten wurde, welche auch schon in meiner zweiten Abhandlung angeführt wurde, gab folgendes Resultat:

0,356 Grm. lieferten 0,473 Grm. Kohlensäure und 0,057 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet giebt diefs Zahlen, welche mit denen nach der Formel $C_4 N_8 H_2$ berechneten nahezu übereinstimmen, denn man hat:

		Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff	= 300,48	35,97	36,31
6 At. Stickstoff	= 525,00	62,56	61,92
2 At. Wasserstoff	= 12,50	1,47	1,77
Atomengewicht	= 837,98	100,00	100,00.

Es ist diese Analyse ein neuer Beweis für die Richtigkeit der oben entwickelten Annahme, dafs die Körpergruppe, die aus der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff hervorgeht, nach und nach unter fernerer Abgabe von Schwefel in das Poliēn, und zuletzt, unter Entwicklung von Ammoniak, in das Glaucēn $C_4 N_6 H_2$ übergeht.

IX. *Untersuchung einiger Mineralien* [1]).

I. Untersuchung des Lithionglimmers von Zinnwald.

Die lithionhaltigen Glimmer sind in neuerer Zeit von mehreren Chemikern untersucht worden, aber mit dem verschiedensten Erfolge. Turner und C. Gmelin, so wie auch früher Klaproth haben den Lithionglimmer von Zinnwald analysirt, aber ganz verschiedene Resultate erhalten [2]). So geben sie namentlich einen sehr verschiedenen Gehalt von Thonerde und Eisenoxyd an, von welchen man indessen annehmen kann, dafs beide Substanzen sich gegenseitig in verschiedenen Verhältnissen ersetzen können. Aber auch hinsichtlich des Kaligehaltes findet in ihren Analysen keine Uebereinstimmung statt, und eben so in den Analysen von Chr. Gmelin und Turner in dem Fluorgehalte. Nur hinsichtlich des Lithiongehaltes stimmen sie überein, geben aber keinen Natrongehalt an, den neben Lithion und Kali Rosales zuerst im Lithionglimmer oder Lepidolith von Sibirien gefunden hat.

Hr. W. Lohmeyer aus Verden hat deshalb die Untersuchung des Lithionglimmers von Zinnwald wiederholt, und andere Resultate erhalten, als die Chemiker, die sich früher mit der Analyse desselben beschäftigt haben.

Der von Hrn. Lohmeyer untersuchte Glimmer war in dicken sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die auf und durch einander gewachsen waren; er war von graulich-

1) Diese Untersuchungen wurden sämmtlich im Laboratorium des Prof. Heinrich Rose angestellt.

2) Rammelsberg's Handwörterbuch, Bd. I S. 264.

weifser Farbe. Das specifische Gewicht des Glimmers war 2,93.

Vor dem Löthrohre verhielt er sich wie andere Abänderungen des Lithionglimmers. Es ist leicht ein dünnes Blättchen in der Pincette zu schmelzen, es färbt dabei die Flamme roth, die erhaltene Perle ist schwarz und glänzend. Mit Borax erhält man in der äufseren Flamme ein deutlich röthliches Glas. Mit Phosphorsalz wird die Perle grün, welche Färbung sich nach dem Erkalten, wie bei Eisenreactionen überhaupt, verliert. Sie ist dann opalisirend. Soda färbt sich durch den Mangangehalt des Glimmers auf Platinblech grün.

Wird der Glimmer im Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht, so behält er seinen Glanz und seine Farbe. Aber einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt, schmilzt er zu einer schwarzen, nicht glänzenden Masse, welche sich schwierig von den Wänden des Platintiegels trennen läfst. 8,636 Grm. des Glimmers verloren dabei nur 0,019 Grm. oder 0,22 Procent.

Hr. Lohmeyer hat mit dem Glimmer von Zinnwald vier verschiedene Analysen angestellt. Bei zweien behandelte er denselben mit kohlensaurem Natron. Er bestimmte bei der einen Analyse den Fluorgehalt auf die bekannte Weise, so wie auch die übrigen Bestandtheile, die Alkalien ausgenommen. Er unterliefs nicht, um die ganze Menge der Kieselsäure vollständig zu erhalten, sich nach der Methode von Berzelius der Auflösung des kohlensauren Zinkoxyds zu bedienen. — Bei der zweiten Analyse bestimmte er neben dem Fluor-, auch den Chlorgehalt, und von den übrigen Bestandtheilen die Kieselsäure, so wie die Thonerde, das Eisen- und Manganoxyd gemeinschaftlich, ohne sie von einander zu trennen.

Bei den beiden andern Analysen bediente er sich der Fluorwasserstoffsäure; er bestimmte bei der einen die Alkalien, so wie die andern Bestandtheile, die Kieselsäure natürlich ausgenommen, aber ohne sie von einander zu trennen; bei der zweiten hingegen wurden letz-

tere einzeln geschieden, und bei den Alkalien das relative Verhältnifs derselben noch einmal untersucht.

Hr. **Lohmeyer** fand, dafs die Alkalien gröfstentheils aus Kali beständen; neben Lithion fand er aber auch Natron. Die Bestimmung des Natrons und Lithions geschah, in Ermanglung einer besseren, durch die indirecte Methode, indem beide gemeinschaftlich als neutrale schwefelsaure Salze gewogen wurden, und im Salzgemenge darauf die Menge der Schwefelsäure bestimmt wurde.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.
	Vermittelst kohlensauren Natrons.		Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	
Kieselerde	43,43	42,50	—	—
Thonerde	21,96	32,33	19,22	34,70
Eisenoxyd	13,82		14,54	
Manganoxyd	1,04		0,61	
Kali	—	—	—	10,02
Lithion	—	—	—	1,60
Natron	—	—	—	1,41
Fluor	6,75	5,96	—	—
Chlor	—	0,21	—	—

Das Mittel aus diesen vier Analysen ist folgendes:

			Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	42,97	22,32	
Thonerde	20,59	10,96	
Eisenoxyd	14,18	4,34	15,55
Manganoxyd	0,83	0,24	
Kali	10,02	1,69	
Lithion	1,60	0,36	2,93
Natron	1,41	0,88	
Fluor	6,35		
Chlor	0,21		
Glühverlust	0,22		
	98,38.		

Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure verhält sich zu dem der Thonerde des Eisenoxyds und des Manganoxyds, welche sich als isomorphe Basen gegenseitig ersetzen können wie 3 : 2.

10,02 Kali	entsprechen			8,32	Kalium
1,41 Natron	-	1,05 Natrium	u.	1,77	-
1,60 Lithion	-	0,72 Lithium	u.	4,34	-
				14,43	Kalium

welche 6,88 Fluor erfordern, um Fluormetall zu bilden.

Die Zusammensetzung dieses Glimmers kann durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} K \\ L \\ N \end{matrix}\right\} F + \left.\begin{matrix} \dddot{Al}^2 \\ \ddot{F}^2 \\ \dddot{Mn}^2 \end{matrix}\right\} \dddot{Si}^3$$

ausgedrückt werden.

Die Zusammensetzung im Hundert, nach dieser Formel berechnet, ist folgende:

Kieselsäure		44,05
Thonerde Eisenoxyd	}	37,55
Kalium		12,45
Fluor		5,95
		100,00.

Bei dieser Berechnung ist das Verhältnifs der Thonerde zum Eisenoxyd wie 5 Atome ersterer zu 2 Atomen vom letzteren angenommen worden. Die 12,45 Procent Kalium enthalten die Aequivalente vom Natrium- und Lithiumgehalt.

Es ist dieses Mineral wiederum eine neue Species unter den Glimmern, die sich am meisten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Lepidolith von Sibirien nach der Analyse von Rosales nähert. Er unterscheidet sich *aber wesentlich* von diesem durch seinen Gehalt an Ei-

senoxyd, der allen rosenfarbigen Glimmern, welche wir Lepidolithe zu nennen pflegen, gänzlich mangelt.

Bezeichnet man mit $\dot{\ddot{R}}$ Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, so wie mit K Kalium, Lithium und Natrium, so sind die Formeln für den Lepidolith aus Sibirien und für den Glimmer von Zinnwald folgende:

$$K\dot{F} + \dot{\ddot{R}}\ddot{S}^2 \text{ (Rosales)}$$
$$K\dot{F} + \dot{\ddot{R}}^2\ddot{S}i^3 \text{ (Lohmeyer).}$$

In dem Glimmer von Zinnwald findet sich das Lithion wiederum in Begleitung von Natron, ohne welches es in der Natur nicht vorzukommen scheint.

II. Untersuchung eines schwärzlichgrünen Glimmers vom Vesuv.

Dieser Glimmer findet sich in dicken, zuweilen einen halben Zoll grofsen sechsseitigen Tafeln, einzeln oder zu mehreren verbunden, im körnigen grünen Augit eingewachsen, unter den Auswürflingen des Vesuvs. Er ist dunkel schwärzlichgrün, in sehr dünnen Blättchen olivengrün, nur in solchen durchsichtig, in dickeren undurchsichtig; auf der Spaltungsfläche sehr stark glänzend, auf den Seitenflächen matt aber glatt, in dünnen Blättchen elastisch. Bei der geringen Durchsichtigkeit und verhältnifsmäfsiger Kleinheit war es nicht möglich die optischen Eigenschaften zu untersuchen, doch ist bei der Dicke der Tafeln deutlich zu sehen, dafs die Krystalle 2- und 1-gliedrig, und niedrige rhombische Prismen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und mit auf der stumpfen Seitenkante aufgesetzten schiefen Endflächen sind.

Dieser Glimmer wurde von Hrn. Chodnew aus Petersburg untersucht. Er stellte zwei Analysen an.

Bei der einen, bei welcher er sich zur Zersetzung des kohlensauren Natrons bediente, suchte er vergeblich nach einem Fluorgehalte. Bei der zweiten Analyse be-

diente er sich nicht der Fluorwasserstoffsäure, sondern der Schwefelsäure, da er gefunden hatte, dafs der Glimmer durch diese beim längeren Erhitzen vollständig zersetzt wurde.

	I. Vermittelst kohlensauren Natrons.	II. Vermittelst Schwefelsäure.
Kieselsäure	40,77	40,91
Thonerde	17,62	17,96
Eisenoxyd	11,12	10,92
Talkerde	18,97	19,13
Kalkerde	0,32	0,28
Kali	—	9,96

Das Mittel aus beiden Analysen ist folgendes:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	40,91 [1])	21,24
Thonerde	17,79	9,03
Eisenoxyd	11,02	3,37
Talkerde	19,04	7,36
Kalkerde	0,30	0,08
Kali	9,96	1,68
	99,02.	

In diesem Glimmer ist der Sauerstoffgehalt des Kalis, der Kalkerde und der Talkerde gleich dem der Thonerde. Was den Eisengehalt betrifft, so ist offenbar ein Theil desselben als Oxydul, ein Theil als Oxyd im Glimmer enthalten, und die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}^3\\ \dot{Mg}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Si}+\ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}$$

1) Die Kieselsäure konnte durch Zersetzung mit Schwefelsäure genauer bestimmt werden, als vermittelst kohlensauren Natrons, da bei letzterer Analyse auf Fluor gesucht wurde.

ausgedrückt werden. Er stimmt also in der Zusammensetzung mit den Glimmerarten überein, die man optisch bis jetzt für einaxige gehalten hat [1]).

Da die Seitenflächen der von Hrn. Chodnew analysirten Krystalle matt sind, so konnten diese mit dem Reflexionsgoniometer nicht gemessen werden. Indessen kommen am Vesuv andere kleinere schwärzlichgrüne, den beschriebenen im Aeufsern sehr ähnelnde Krystalle vor, die auch glänzende Seitenflächen haben, und diese sind von G. Rose schon früher gemessen worden. Nach diesen Messungen betragen die Winkel der Seitenflächen der symmetrisch sechsseitigen Tafel in den symmetrischen Seitenkanten 120° 46′, in den vier Combinationskanten 119° 37′, der schiefen Endfläche zu den Seitenflächen 98° 40′ und gegen die Abstumpfung der scharfen Seitenkante 90°. Die angegebenen Winkel sind die Mittel aus mehreren nur wenig von einander abweichenden Messungen; die Krystalle sind also bestimmt 2- und 1-gliedrig. Da die von Hrn. Chodnew analysirten Krystalle auf den Seitenflächen zwar matt, aber doch glatt und hinreichend grofs sind, so konnten sie mit dem Anlegegoniometer gemessen und es konnte dadurch ausgemacht werden, dafs sie auch in den Winkeln mit jenen stimmen [2]).

Da angenommen wird, dafs das was krystallographisch 2- und 1-gliedrig, optisch 2axig ist, so müfste hiernach auch der Glimmer vom Vesuv optisch zweiaxig

1) Sehr viel Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat dieser Glimmer mit einem andern Glimmer vom Vesuv, der sich in der Farbe von ihm unterscheidet, und der von Bromeis analysirt worden ist (Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 112).

2) Nach Breithaupt ist der mit Augit vorkommende Glimmer vom Vesuv optisch einaxig und rhomboëdrisch (Handbuch der Mineralogie, Th. II S. 375 und 382); nach v. Kobell der schwärzlichgrüne Glimmer von New-Yersey 1- und 1-gliedrig (Kastner's Archiv, Th. X S. 291).

seyn. Nun sind aber die optisch einaxigen Glimmer durch einen Gehalt an Talkerde und Eisenoxydul ausgezeichnet, und der Glimmer vom Vesuv stimmt in der Zusammensetzung mit dem von Seebeck als einaxig anerkannten und von H. Rose analysirten schwärzlichgrünen Glimmer von Miask [1]) überein, man sollte hiernach auch den Glimmer vom Vesuv für optisch einaxig halten. Auf der andern Seite ist der von Meizendorf analysirte Glimmer von New-York, der, ohne sich messen zu lassen, das Ansehen von regulären sechsseitigen Tafeln hat, und auch durch Talkerdegehalt ausgezeichnet ist, aber freilich einen nicht unbedeutenden Fluorgehalt und überhaupt eine andere Zusammensetzung hat, nach Dove zweiaxig [2]), und der ganz ähnlich aussehende und sich auch chemisch sehr gleichende Glimmer vom Baikal-See, der von H. Rose analysirt ist [3]), nach den mündlich mitgetheilten Untersuchungen von Poggendorff, nicht wie Seebeck behauptet hat, optisch einaxig, sondern zweiaxig. Man sieht daraus, dafs der Zusammenhang zwischen den optischen, krystallographischen und chemichen Eigenschaften der Glimmerarten noch gar nicht aufgeklärt ist, und man die Namen einaxige und zweiaxige Glimmer in der Mineralogie nicht gebrauchen sollte.

Mit der Analyse des Glimmers vom Vesuv sehr übereinstimmend ist noch die Analyse eines Glimmers vom Zillerthal in Tyrol, die von Hrn. Varrentrapp schon vor einigen Jahren angestellt, und zwar nicht vollständig, aber doch bis auf die Alkalien vollendet ist, und deswegen hier angeführt zu werden verdient. Dieser Glimmer kommt in einen halben bis drei Viertel Zoll grofsen unregelmäfsig begränzten Tafeln von schwärzlichgrüner, in dünnen Blättchen lauchgrüner Farbe, mit Rhomboëdern

1) Poggendorff's Annalen, Bd. I S. 82.

2) A. a. O. Bd. LVIII S. 157.

3) *Gilbert's* Annalen, Bd. LXXI S. 13.

dern weifsen Bitterspaths in Chloritschiefer eingewachsen vor. Nach der Analyse besteht er aus:

Kieselerde	39,85	
Thonerde	16,07	
Eisenoxyd	13,21	(als Oxydul 11,85)
Magnesia	15,60	
Kalkerde	0,42	
Wasser	1,17	
Kali, Natron als Verlust	13,68	
	100,00.	

Ein Fluorgehalt konnte auch in diesem Glimmer nicht gefunden werden.

III. Ueber den Saccharit.

Vor einiger Zeit theilte Prof. Glocker ein schlesisches Mineral mit, welches mit dem sogenannten Pimelith vorkommt.

Das Mineral findet sich nur derb in feinkörnigen Zusammensetzungsstücken, ist theils rein weifs, theils grünlichweifs bis apfelgrün gefärbt. Es ist oft Schwefelkies in bedeutender Menge im Minerale eingesprengt, von welchem die Stücke, die man zur Analyse und zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bestimmte, mit grofser Sorgfalt getrennt wurden.

Hr. Carl Schmidt aus Mitau, der die Analyse des Minerals übernahm, fand das specifische Gewicht des geglühten Minerals 2,668, und des bei 100° C. getrockneten 2,659.

Vor dem Löthrohr ist das Mineral unschmelzbar, grauweifs und undurchsichtig werdend. In Borax ist es zu einem klaren Glase löslich, in Phosphorsalz ebenfalls, aber unter Abscheidung von Kieselsäure. Mit wenig Soda giebt es ein schwer schmelzbares blasiges Glas.

Von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es theilweise zersetzbar, doch selbst im fein geschlämmten Zustande nur unvollkommen. Hr. Schmidt wählte daher bei der Analyse die Zerlegung sowohl vermittelst des kohlensauren Natrons als auch vermittelst Fluorwasserstoffsäure.

Das Mineral, bei 100° C. getrocknet, verlor durch mäfsiges Glühen in drei Versuchen 2,12; 2,22 und 2,29 Procent, also im Mittel 2,21 Procent.

Das Resultat von zwei Analysen des geglühten Minerals war folgendes:

	I. Vermittelst kohlensauren Natrons.	II. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselsäure	60,23	—
Thonerde	24,07	23,95
Eisenoxyd	1,31	1,29
Nickeloxyd	0,41	0,39
Kalkerde	5,82	5,78
Talkerde	0,55	0,59
Kali	—	0,05
Natron	—	7,56

Das Mittel von beiden Analysen ist:

Kieselsäure	60,23
Thonerde	24,01
Eisenoxyd	1,30
Nickeloxyd	0,40
Kalkerde	5,80
Talkerde	0,57
Kali	0,05
Natron	7,56
	99,92.

Das nicht geglühte Mineral ist daher im Hundert zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	58,93	30,613	
Thonerde	23,50	10,976	11,37
Eisenoxyd	1,27	0,397	
Nickeloxyd	0,39	0,085	
Kalkerde	5,67	1,592	3,798
Talkerde	0,56	0,220	
Kali	0,05	0,009	
Natron	7,42	1,892	
Wasser	2,21	1,96	
	100,00.		

Im geglühten Mineral verhält sich daher der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen $\dddot{R}$ und dem der Basen $\dot{R}$ wie 8 : 3 : 1. Die Zusammensetzung kann daher durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\}\ddot{Si}^2+3\dddot{Al}\ddot{Si}^2$$

ausgedrückt werden. Das nicht geglühte Mineral enthält auf 2 Atome des wasserfreien 3 Atome Wasser

$$2\left(\left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\}\ddot{Si}^2+3\dddot{Al}\ddot{Si}^2\right)+3\dot{H}.$$

Prof. Glocker, der Entdecker dieses Minerals, hat dasselbe *Saccharit* genannt, weil die weifsen Abänderungen desselben einige Aehnlichkeit mit dem Zucker haben.

Hinsichtlich der Zusammensetzung hat der Saccharit Aehnlichkeit mit dem Barsowit, der von G. Rose beschrieben ist [1]), und nach Varrentrapp's Untersuchung $\dot{Ca}^3\ddot{Si}^2+3\dddot{Al}\ddot{Si}$ ist. Auch dem Porcellanspath ist er entfernt ähnlich, der nach den Untersuchungen von Fuchs und von v. Kobell die Zusammensetzung $\dot{Na}\ddot{Si}+\dot{C}^3\ddot{Si}^2+3\dddot{Al}\ddot{Si}$ hat.

1) Dessen Reise nach dem Ural, Bd. II S. 151; auch Poggendorff's Annalen, Bd. XLVIII S. 567.

IV. Untersuchung des Pimeliths von Schlesien.

Klaproth hat eine sogenannte grüne Chrysopraserde analysirt [1]), von welcher es ungewifs ist, ob sie identisch mit dem Minerale sey, das man jetzt Pimelith nennt.

Hr. Carl Schmidt hat einen Pimelith aus Schlesien untersucht, der derb, im Bruche muschlig und von apfelgrüner Farbe ist. Er ist mager anzufühlen und an der feuchten Lippe hängend. Er hat im ungeglühten Zustand ein specifisches Gewicht von 1,458, im geglühten von 1,443.

In der Löthrohrflamme ist er unschmelzbar, grau werdend, besonders in der inneren Flamme. Mit Soda schmilzt er nicht zusammen. Im Reductionsfeuer damit auf Kohle erhitzt, giebt er nach dem Abschlämmen der Kohle viel magnetisches Nickel.

In Borax ist er leicht löslich, und giebt im Oxydationsfeuer ein rothes, beim Abkühlen heller werdendes Glas. Im Reductionsfeuer wird dasselbe durch reducirtes Nickel grau; es zeigt sich dann keine Kobaltfarbe. Im Phosphorsalz löst er sich im Oxydationsfeuer zu einem tief dunkelrothen Glase auf, das nach dem Erkalten fast farblos ist. Bei einem gröfseren Zusatze des Minerals sieht man eine Ausscheidung von Kieselerde.

Beim Glühen giebt er Wasser, das nicht auf Lackmus wirkt. In einem Versuche erhielt Hr. Schmidt 5,43 Proc.; in einem andern 5,04 Proc. Glühverlust; also im Mittel 5,23 Proc. Das Mineral war vor dem Glühen im Wasserbade so lange getrocknet worden, bis es kein hygroscopisches Wasser mehr verlor.

Das geglühte Mineral wurde durch kohlensaures Natron zerlegt. Das Resultat der Analyse war folgendes:

1) Beiträge, Bd II S. 134.

Kieselsäure	57,32
Eisenoxyd	1,45 (Oxydul 1,20)
Thonerde	0,32
Kalkerde	0,17
Talkerde	6,18
Nickeloxyd	34,29
	99,73.

Das im Wasserbade getrocknete Mineral hat daher folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	54,63	28,349	
Eisenoxydul	1,13	0,257	9,706
Thonerde	0,30	0,14	
Kalkerde	0,16	0,04	
Talkerde	5,89	2,279	
Nickeloxyd	32,66	6,99	
Wasser	5,23	4,65	
	100,00.		

Der Wassergehalt der Kieselsäure, des Nickeloxyds mit den dasselbe ersetzenden Basen und des Wassers verhält sich wie 6 : 2 : 1. Die Formel ist daher:

$$2\left(\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Ni}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}\Big)+\dot{H}$$

Der Pimelith ist also wesentlich nichts anderes als ein wasserhaltiger Speckstein oder Meerschaum, in welchem die Magnesia durch Nickeloxyd ersetzt ist.

Klaproth's oben erwähnte Analyse weicht wesentlich von der des Hrn. Schmidt ab, und unterscheidet sich vorzüglich durch einen gröfseren Glühverlust, der bei Klaproth 38,12 Proc. beträgt.

V. Analyse des krystallisirten Albits von Schreibershau bei Warmbrunn im Riesengebirge.

Dieser Albit findet sich mit krystallisirtem Feldspath und nelkenbraunem Bergkrystall in den Drusen eines Granits, der den gewöhnlichen grobkörnigen Oligoclas-Granit des Riesengebirges in Gängen durchsetzt. Er kommt auf diese Weise an vielen Orten im Riesengebirge vor, gewöhnlich aber nur in kleinen, tafelförmigen, kugelig zusammengehäuften Krystallen von keiner besonderen Schönheit. Der Albit von Schreibershau gehört zu den gröfsten bekannten Abänderungen; die Krystalle kommen auch kugelig zusammengehäuft vor, ragen aber über $\frac{1}{4}$ Zoll hoch und fast eben so breit aus den Kugeln hervor. Sie sind schneeweifs, ihr specifisches Gewicht beträgt, in Pulverform bestimmt, nach den Bestimmungen von G. Rose 2,624.

Dieser Albit ist von Hrn. Lohmeyer untersucht. Er erhielt bei zwei Analysen folgende Resultate:

	I. Vermittelst kohlensauren Natrons.	II. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselerde	68,75	—
Thonerde	18,70	18,878
Eisenoxyd	0,90	0,196
Kalkerde	0,39	0,634
Talkerde	0,09	—
Natron	—	10,903
Kali	—	1,212

VI. Ueber den rothen Albit.

Unter diesem Namen beschreibt Nordenskiöld ein feldspathartiges Mineral in dem berühmten Tantalitbruche zu Kimitto in Finland [1]) welches nebst Quarz

1) Jahrbuch der Chemie und der Physik, Bd. 1 S. 367.

und Glimmer ein Gemengtheil des Granits ist, in welchem die Tantalite vorkommen, bei deren Untersuchung Ekeberg die Tantalsäure entdeckte.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Chodnew ist dieses Mineral nicht Albit, sondern Oligoclas. Derselbe hat das Mineral theils durch kohlensaures Natron, theils durch Fluorwasserstoffsäure zerlegt, und bei beiden Analysen folgende Resultate erhalten:

	I. Vermittelst kohlensauren Natrons.	II. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselsäure	63,80	—
Thonerde	21,22	21,40
Kalkerde	0,42	0,52
Kali	—	1,98
Natron	—	12,04

Das Mittel aus beiden Analysen ist:

		Sauerstoffgehalt.	
Kohlensäure	63,80	33,14	
Thonerde	21,31	9,95	
Kalkerde	0,47	0,13	
Kali	1,98	0,33	3,54
Natron	12,04	3,08	
	99,60.		

Die Formel für die Zusammensetzung des Minerals ist $\dot{N}a\ddot{S}i + \dot{Al}\ddot{S}i^2$, also vollkommen die des Oligoclases. Von den meisten Abänderungen des Oligoclases unterscheidet es sich durch gänzliche Abwesenheit von Magnesia. Auch konnte Hr. Chodnew im Mineral kein Eisenoxyd finden, oder eine äufserst geringe zweideutige Spur, was bei der röthlichen Farbe desselben auffallend ist.

Hr. Chodnew fand das specifische Gewicht dieses Oligoclases in ganzen Stücken 2,630, im Pulver 2,632. Nordenskiöld hat dasselbe zu 2,606 angegeben.

VII. Analyse des körnigen Albits vom Gotthardt.

Dieser Albit hat im Ansehen eine grofse Aehnlichkeit mit dem bekannten körnigen Albit (dem sogenannten Zuckerstein) von Brodbo bei Fahlun, den Eggertz beschrieben hat. Er bildet eine ziemlich feinkörnige, stellenweise etwas gröber körnige Masse von schneeweifser Farbe, deren Zusammensetzungsstücke stark verwachsen sind, auf den gröfseren aber die einspringenden Winkel der deutlichsten Spaltungsflächen deutlich erkennen lassen. Er ist frei von fremden Gemengtheilen, und unterscheidet sich dadurch sehr von dem schwedischen Zuckerstein; nur auf seinen Klüften kommen die bekannten glänzenden wasserhellen Apatitkrystalle, ferner Krystalle von Adular, Glimmer und kleine Nadeln von Laumontit, aber kein krystallisirter Albit vor.

Er ist von Hrn. Brooks aus Manchester untersucht worden. Derselbe erhielt in zwei Analysen folgende Resultate:

	I. Vermittelst kohlensauren Natrons.		II. Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.
Kieselsäure	67,39		—
Thonerde	19,03		19,45
Kalkerde	0,31	}	0,96
Magnesia	0,61	}	
Kali	—		6,77
Natron	—		6,23

Das Mittel aus beiden Analysen ist daher im Hundert:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	67,39	35,01	
Thonerde	19,24	8,99	
Kalkerde	0,31	0,08	
Magnesia	0,61	0,23	
Kali	6,77	1,15	} 2,81
Natron	6,23	1,66	}
	100,55.		

Dieser Albit ist merkwürdig, wegen seines bedeutenden Kaligehaltes. Alle Albite, welche bisher untersucht worden sind, enthalten entweder neben dem Natron kein Kali oder nur einen geringen Kaligehalt, der noch nicht 2 Procent übersteigt. Es ist daher wahrscheinlich, dafs die untersuchte Substanz nicht ein einfaches Mineral, sondern ein Gemenge von Albit und Feldspath ist, zumal da auch nicht überall die einspringenden Winkel auf den Spaltungsflächen erkannt werden konnten.

VIII. Untersuchung eines Albits von Snarum in Norwegen.

Dieser Albit kommt in oft mehrere Zoll grofsen Krystallen in einem Gemenge mit den bekannten grofsen schwarzen Turmalinkrystallen und mit Quarz zu Snarum im Kirchspiele Modum im südlichen Norwegen vor. Der Albit ist schneeweifs, stark durchscheinend, und auf den Spaltungsflächen, von denen die parallel der *P* Fläche mit der bekannten Streifung versehen sind, stark perlmutterartig glänzend.

Die Zusammensetzung dieses Albits ist in sofern interessant, als er einen gröfseren Kalkerdegehalt, als irgend ein anderer hat. Er ist von Hrn. Scheidthauer aus Schneeberg analysirt worden, der nicht weniger als vier Analysen damit angestellt hat. Aber ungeachtet der Sorgfalt, die er bei den Analysen angewandt hat, und der grofsen Reinheit des analysirten Krystalls, haben die Analysen kein mit den chemischen Proportionen genügend übereinstimmendes Resultat gegeben. Bei zwei der angestellten Analysen wurde das Mineral vermittelst des kohlensauren Natrons zersetzt, bei zwei vermittelst der Fluorwasserstoffsäure.

	I.	II.	III.	IV.
	Vermittelst kohlensauren Natrons.		Vermittelst Fluorwasserstoffsäure.	
Kieselerde	65,60	66,62		
Thonerde	18,93	19,16	18,71	19,01
Kalkerde	3,67	3,81	3,59	3,82
Eisenoxyd	0,34	0,33	0,37	0,34
Talkerde	0,13	0,21	0,12	0,20
Natron	—	—	9,24	—
Kali	—	—	0,57	—

Das Mittel aus diesen Analysen ist folgendes:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	66,11	34,34	
Thonerde	18,96	8,85	8,95
Eisenoxyd	0,34	0,10	
Kalkerde	3,72	1,04	3,56
Talkerde	0,16	0,06	
Natron	9,24	2,36	
Kali	0,57	0,10	
	99,10.		

Es mufs für jetzt noch dahin gestellt bleiben, was es mit diesen abweichenden Verhältnissen für eine Bewandtnifs habe.

IX. Ueber den Natrongehalt des Weinsteins.

Die Thatsachen, dafs der meiste Feldspath, in welchem man früher keinen andern alkalischen Bestandtheil als Kali vermuthet hatte, nicht unbeträchtliche Mengen von Natron enthalten kann, dafs ferner selbst im Adular und im Leucit kleine Mengen von Natron vorkommen, so wie die Mittheilung des Hrn. Wittstock, dafs in der russischen Potasche bisweilen Natron enthalten *sey*, veranlafsten Hrn. Lohmeyer auch Natron im ge-

reinigten Weinstein aufzusuchen, weil aus diesem das reinste Kali bereitet wird.

Der gereinigte Weinstein wurde durch Einäscherung im Platintiegel in kohlensaures Salz verwandelt; die Lösung desselben wurde lange ruhig hingestellt; darauf filtrirt, eingedampft, aus der Auflösung der abgedampften Masse die kohlensaure Kalkerde getrennt, und sodann das gereinigte kohlensaure Kali in Chlorkalium verwandelt. Als 1,083 Grm. davon in Kaliumplatinchlorid verwandelt wurden, wogen dieselben 3,5145 Grm. (entsprechend nur 1,0742 Grm. Chlorkalium). Aus der filtrirten weingeistigen Lösung wurden nach Abscheidung des Platins 0,0175 Grm. Chlornatrium erhalten, das sich bestimmt als solches verhielt. Das Chlorkalium des Weinsteins bestand nach diesem Versuche aus 99,19 Chlorkalium und 1,63 Chlornatrium.

X. Untersuchung eines krystallisirten Buntkupfererzes.

Das krystallisirte Buntkupfererz ist von Plattner und von Varrentrapp untersucht worden [1]). Die Analysen beider stimmen nicht ganz überein; die untersuchten Stücke waren höchst wahrscheinlich von verschiedenen Fundorten.

Die Resultate beider Analysen waren folgende:

	Plattner.	Varrentrapp.
Schwefel	28,238	26,981
Kupfer	56,763	58,199
Eisen	14,843	14,845
	99,844	100,025.

Aus Plattner's Analyse kann die einfache Formel $\dot{C}^3\ddot{\dot{F}}e$ abgeleitet werden; das Resultat von Varrentrapp's Analyse läfst sich indessen nicht gut mit derselben vereinigen.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 359 und 372.

Ein den vorigen ganz ähnliches, doch in etwas gröfseren abgerundeten Hexaëdern krystallisirtes Buntkupfererz, als dessen Fundort auf der Etiquette nur Redruth in Cornwall angegeben war, hat Hr. Chodnew untersucht. Das Resultat seiner Analyse stimmt nahe mit dem von Varrentrapp's Analyse überein. Er fand dasselbe im Hundert zusammengesetzt aus:

Schwefel	26,84
Kupfer	57,89
Eisen	14,94
Rückstand nach Verbrennung des Schwefels	0,04
	99,71.

Wurde das gepulverte Buntkupfererz mit Wasserstoffgas behandelt, so verlor es 3,35 Proc. Schwefel. Hr. Chodnew konnte hierbei kein Entweichen von Wasser bemerken.

Die einfachste Formel, welche aus den Analysen von Chodnew und Varrentrapp abgeleitet werden kann, wäre vielleicht $\dot{C}u^3\,\dddot{F}e + \dot{C}u^2\,\dot{F}e$. Es drückt diese ein Gemenge oder eine Verbindung von dem Buntkupfererze aus, das Plattner analysirt hat, mit der Schwefelverbindung $\dot{C}u^2\,\dot{F}e$, welche freilich im isolirten Zustand nicht in der Natur vorkommt. Das nach jener Formel berechnete Resultat ist im Hundert:

Schwefel	26,68
Kupfer	58,47
Eisen	14,85
	100,00

Wäre diese Formel die richtige, so müfste bei der Behandlung mit Wasserstoffgas $\frac{1}{9}$ des Schwefelgehalts entweichen. Nach den Versuchen des Hrn. Chodnew ist $\frac{1}{8}$ des Schwefels durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden. Aus den früheren Untersuchungen von Platt-

ner ergiebt sich indessen, dafs aus den Buntkupfererzen durch Behandlung mit Wasserstoffgas immer etwas mehr Schwefel ausgetrieben wird, als man der Berechnung nach vermuthen sollte.

X. *Ueber das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak; von Heinrich Rose.*

Hr. Langlois hat bekanntlich vor einiger Zeit eine neue merkwürdige Säure des Schwefels von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt. Sie besteht aus 3 Atomen Schwefel, verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff. Sie bildet sich, wenn die Auflösung des zweifach schweflichtsauren Kalis mit Schwefel bei sehr mäfsiger Wärme digerirt wird; es entsteht, aufser schwefelsaurem Kali, weiter nichts als das Kalisalz der neuen Säure. Man sieht hierbei nicht ein, welche Rolle der Schwefel spielt; denn die Bestandtheile des zweifach schweflichtsauren Kalis sind allein hinreichend, um die genannten Producte zu bilden, denn $2\dot{K}\ddot{S}^2 = \dot{K}\ddot{S} + \dot{K}S^3O^5$.

Die neue Säure ist zwar im isolirten Zustande oder vielmehr in ihrer Auflösung im Wasser etwas beständiger, als die unterschweflichte Säure, indessen auch sie zerfällt leicht in vielen Fällen in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, aus welchen beiden man sie sich zusammengesetzt denken kann. Da nun letztere in ihrer Auflösung in Wasser nicht bestehen kann, so zerfällt sie in Schwefelsäure, schweflichte Säure und Schwefel.

Ganz ähnliche Zersetzungen, wie das zweifach schweflichtsaure Kali erleidet, finden auch beim wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak statt, wenn man dasselbe mit Wasser behandelt. Ich habe vor längerer Zeit gezeigt, dafs die Gase des Ammoniaks und der schweflich-

ten Säure sich zu einem eigenthümlichen Körper verbinden können, der immer von derselben Zusammensetzung ist, in welchem Verhältnisse auch beide Gasarten mit einander in Berührung gebracht werden. Denn sie verbinden sich nur mit gleichen Volumen, woraus folgt, dafs der Körper die Zusammensetzung $\dot{N}H^3+2\ddot{S}$ haben müsse [1]). Derselbe verliert schon durch Anziehung von Feuchtigkeit seine gelblichrothe Farbe und wird weifs; wird er in Wasser gelöst, so verhält sich die Auflösung, besonders wenn sie nicht frisch angewandt, sondern längere Zeit aufbewahrt wird, deutlich wie eine Auflösung von schwefelsaurem und unterschweflichtsaurem Ammoniumoxyde, wie ich dieſs früher angegeben habe. Aber die von Langlois entdeckte Säure des Schwefels, welche Berzelius mit dem sehr passenden Namen *Trithionsäure* benannt hat, verhält sich in den Auflösungen ihrer Salze gegen die meisten Reagentien wie eine Mengung von Schwefelsäure und unterschweflichter Säure. Sie ist es auch, welche sich bei der Auflösung des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks bildet, wie sich dieſs aus einer Vergleichung des Verhaltens derselben mit der des trithionsauren Kalis ergiebt.

Wird die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so scheidet sich, unter Entwicklung von schweflichter Säure, Schwefel ab, wie dieſs auch bei der Auflösung des trithionsauren Kalis der Fall ist.

Leichter noch, als durch Chlorwasserstoffsäure, erzeugt sich durch concentrirte Schwefelsäure ein Absatz von Schwefel unter Entwicklung von schweflichter Säure.

Baryterdesalze bringen in der Auflösung einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervor, weil dieselbe schwefelsaures Ammoniumoxyd enthält. Es ist dieſs aber auch bei der Auflösung des trithionsauren Kalis der Fall, wenn dieselbe nicht vollkommen von dem zugleich

1) *Poggendorff's* Ann. Bd. XXXIII S. 235 und Bd. XLII S. 415.

gebildeten schwefelsauren Kali befreit worden ist, was indessen sehr schwer zu seyn scheint.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verhält sich gegen beide Auflösungen gleich, und eben so wie gegen eine Auflösung eines unterschweflichtsauren Alkalis. Der zuerst entstehende weifse Niederschlag wird schwarz und in Schwefelsilber verwandelt.

Auch eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder von einem Quecksilberoxydsalze verhält sich gleich gegen die Auflösung des wasserfreien zweifach schwefelichtsauren Ammoniaks und gegen die des trithionsauren Kalis, und beide sind in ihrem Verhalten gleich mit der eines unterschweflichtsauren Alkalis. Der entstehende Niederschlag ist schwarz, wenn ein Ueberschufs von der Auflösung der zuletzt genannten Substanzen angewandt worden ist, und ist dann Schwefelquecksilber; weifs hingegen, wenn ein Ueberschufs des Quecksilberoxydsalzes oder des Quecksilberchlorids zugegen ist; er besteht dann aus Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze oder mit Quecksilberchlorid. — Langlois giebt an, dafs nur ein weifser Niederschlag entstehe, wenn die Auflösungen eines Quecksilberoxydsalzes mit denen vom trithionsauren Kali vermischt werden, und dafs dieser aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul bestehe. Diefs ist indessen ein Irrthum.

Mit der Auflösung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls wird durch die Auflösungen von allen jenen Substanzen ein schwarzer Niederschlag gebildet, der Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel seyn mufs.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt in allen jenen Auflösungen in der Kälte keine Veränderung hervor, aber beim Erhitzen scheidet sich bei allen schwarzes Schwefelkupfer aus.

Bei der Behandlung der Verbindung $\dot{N}H^3 + 2\ddot{S}$ mit Wasser, scheint sich daher schwefelsaures und trithionsaures *Ammoniumoxyd* zu bilden, und die Säure von

letzterem Salze zerfällt bei Behandlung von gewissen Reagentien wiederum von Neuem in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, oder vielmehr in Schwefelsäure, in Schwefel und in schweflichte Säure.

Trithionsaure Verbindungen erzeugen sich unstreitig noch in andern Fällen. Es ist mir wahrscheinlich, dafs sie entstehen, wenn die Verbindungen gewisser Chloride, z. B. des Zinnchlorids mit dem Chlorschwefel $S\text{Cl}^2$ ($Sn\text{Cl}^2 + 2S\text{Cl}^2$) mit Wasser behandelt werden, so wie auch bei der Behandlung des Chlorschwefels selbst mit Wasser, weil in allen diesen Fällen, wie ich früher gezeigt habe, Schwefelsäure entsteht [1]), auch selbst beim Chlorschwefel, wenn derselbe ein Uebermaafs von Schwefel aufgelöst enthält.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLII S. 542.

XI. *Ueber das Verhalten des Kupferchlorids zum Schwefelquecksilber; von C. Rammelsberg.*

Karsten bemerkt in seiner Metallurgie, dafs sich das Schwefelquecksilber in einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid vollständig auflöse, ohne dafs sich Schwefelwasserstoffgas entwickle oder eine Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde.

Diese Angabe, welche nothwendig Zweifel über den wahren Vorgang bei der gegenseitigen Einwirkung der genannten beiden Substanzen erregen mufs, bestimmte mich, ihr Verhalten von Neuem zu untersuchen, wobei ich auf einige ganz abweichende Erscheinungen geleitet worden bin.

Digerirt man Schwefelquecksilber, welches aus Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und vollständig ausgewaschen ist, in noch feuchtem Zustande mit einer *grofsen Menge* einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid, so löst es sich auf, während die Auflösung sich bräunlich färbt, durch Bildung von Kupferchlorür. Indessen ist die Auflösung nicht vollständig, sondern es ist eine bei der dunklen Färbung der Flüssigkeit nicht sogleich sichtbare Menge *Schwefel* abgeschieden, welcher sich, wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt, in eine Masse zusammenballt.

Wendet man eine *gröfsere* Menge Schwefelquecksilber an, und trägt dieselbe allmälig in die heifse Auflösung von Kupferchlorid, so verwandelt sich das erstere in ein orangegelbes Pulver von lebhafter Farbe, welches sich schnell zu Boden setzt, und auch beim Erhitzen des Ganzen bis zum Kochen weder seine Farbe ändert noch seine pulverige Form verliert. Es läfst sich gut auswaschen, was so lange fortgesetzt wurde, bis das Wasch-

wasser von Silberauflösung kaum noch merklich getrübt wurde. Es läfst sich alsdann an der Luft ohne Zersetzung trocknen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch viel Kupferchlorid enthält, zeigt eine mehr braune Farbe, und giebt, beim Verdünnen mit Wasser, einen weifsen Niederschlag von Kupferchlorür; Schwefelsäure enthält sie nicht. Wohl aber zeigt sie einen Gehalt an Quecksilber, wahrscheinlich als Chlorid in Verbindung mit Kupferchlorid.

Beim Ausschlufs der Luft erhitzt, wird die Substanz schwarz, schmilzt unter Aufblähen und wird dann wieder fest. Dabei bildet sich ein Sublimat, anfangs von Schwefel, dann von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, woraus man das erstere durch Wasser ausziehen kann.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Pulver fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Abscheidung von Schwefel auf.

Mit Kalilauge übergossen, wird es sogleich geschwärzt. Die alkalische Flüssigkeit enthält, wie ihr Verhalten zu Säuren und Silbersalzen nachweist, Chlorkalium und *unterschwefligsaures* Kali in nicht unbedeutender Menge. Der schwarze Rückstand tritt an Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig Kupfer und Quecksilber ab, löst sich aber in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

Die Analyse wurde in folgender Art ausgeführt:

1. 1,775 Grm. wurden mit Königswasser digerirt, der ausgeschiedene Schwefel, welcher 0,132 betrug, gesammelt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt war = 1,14 = 0,1572 Schwefel, so dafs die gesammte Menge desselben 0,2892 = 16,3 Proc. betrug.

Nach Abscheidung des Baryts wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, worauf Kupfer und Quecksilber mittelst Cyankalium in Doppelcyanüre verwandelt und dann durch Schwefelwasserstoffgas getrennt

wurden, welches, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe, das Quecksilber allein niederschlägt. Es wurden 1,164 Schwefelquecksilber = 1,0043 Quecksilber und 0,368 Kupferoxyd = 0,2937 Kupfer erhalten.

II. Da auf diese Weise nur die Gesammtmenge des Schwefels, nicht aber die der unterschwefligen Säure für sich bestimmt werden konnte, so wurden 3,133 Grm., *welche zu einer anderen Zeit dargestellt waren*, mit Kalilauge angerieben, digerirt und gekocht. Der schwarze Rückstand, wohl ausgewaschen, war = 2,783 = 88,82 Proc. (In einem anderen Versuche betrug er 87,85 Proc.)

a) Die alkalische Flüssigkeit, mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab nach dem Erwärmen einen aus Chlor- und Schwefelsilber bestehenden Niederschlag, = 1,564, aus welchem Ammoniak beim Digeriren 1,159 Chlorsilber = 0,2859 Chlor auszog, während 0,405 Schwefelsilber, entsprechend 0,1571 unterschwefliger Säure, zurückblieben.

b) Der schwarze Rückstand wurde ähnlich wie in I. untersucht; er lieferte 0,41016 Schwefel, 1,787 Quecksilber und 0,5019 Kupfer.

Nach diesen Versuchen würde die Substanz enthalten:

	I.	II.
Unterschweflige Säure	16,3 (S)	5,01
Schwefel		13,09
Chlor		9,13
Kupfer	16,55	16,02
Quecksilber	56,58	57,04
		100,29.

Offenbar ist die Substanz, wiewohl ihre Zusammensetzung bei jedesmaliger Darstellung constant ausfällt, keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge, bestehend aus freiem Schwefel, einem unterschwefligsauren

Salze und einer Schwefel- und Chlorverbindung von Kupfer und Quecksilber. Nur möchte es schwer seyn, zu entscheiden, welches die Basis des unterschwefligsauren Salzes sey.

Ich halte es für wahrscheinlich, dafs diese Säure mit Kupfer- und Quecksilberoxydul zu dem Doppelsalze

$$3\dot{H}y\ddot{S}+5\dot{C}u\ddot{S}$$

verbunden ist, welches ich früher schon beschrieben habe, und das sich rein aus dem Kali-Quecksilberoxydsalze und schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten läfst. Diese Annahme gründet sich zum Theil auf die Uebereinstimmung der Farbe und auf das Verhalten zu Säuren und Alkalien. Berechnet man die Menge dieses Doppelsalzes in der Substanz, so enthält dieselbe:

	$3\dot{H}y\ddot{S}+5\dot{C}u\ddot{S}$.			Der Rest.
Unterschweflige S.	5,01		Schwefel	13,09
Kupferoxydul	4,62 = 4,1	Cu	Chlor	9,13
Quecksilberoxydul	8,18 = 7,87	Hy	Kupfer	11,92
	17,81		Quecksilber	49,17
				83,31

Oder der letztere besteht aus:

		Atome.
Schwefel	15,72	6,5
Chlor	10,96	2
Kupfer	14,30	3
Quecksilber	59,02	4
	100.	

Man kann diesen Rest daher als bestehend aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, aus Schwefelkupfer und beigemengtem Schwefel ansehen:

$$2(Hy\dot{C}l+HyS)\ ,\ 3CuS\ ,\ 1\tfrac{1}{2}S.$$

Er müfste in diesem Falle enthalten:

Schwefel	$6\frac{1}{2}$ At.		=15,48
Chlor	2 -	(Aeq.)	=10,48
Kupfer	3 -		=14,07
Quecksilber	4 -		=59,97
			100.

Die erste Verbindung ist ein schwefelbasisches Quecksilberchlorid mit halb so viel Schwefelmetall als das von H. Rose untersuchte.

Wenn man aus der Farbe der Substanz den Schlufs ziehen darf, dafs das Schwefelkupfer nicht beigemengt sey, so könnte sie neben der gewöhnlichen Verbindung $HyCl + 2HyS$ noch $HyCl + 3CuS$ enthalten.

Die gegenseitige Wirkung von Schwefelquecksilber und Kupferchlorid ist also nicht so einfach, wie es im Anfang scheint. Neben den Producten einfacher Wechselzersetzung, Quecksilberchlorid und Schwefelkupfer, wird ein Theil des Kupferchlorids durch das Schwefelquecksilber zu Chlorür reducirt, indem Quecksilberchlorid und freier Schwefel entstehen:

$$2CuCl + HyS = CuCl , HyCl , S.$$

Allein noch ein anderer Theil des Kupferchlorids erfährt eine Reduction zu Chlorür, und zwar durch das Schwefelkupfer selbst, wobei unter Gegenwart des Wassers unterschweflige Säure und Kupferoxydul entstehen, während durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf das Quecksilberchlorid auch unterschwefligsaures Quecksilberoxydul sich zu bilden scheint, wie folgendes Schema andeutet:

$$2CuS , 6CuCl , 3\dot{H} = Cu\ddot{S} , 3CuCl , 3HCl.$$
$$2HyS , 6CuCl , 3\dot{H} = Hy\ddot{S} , 3CuCl , 3HCl.$$

XII. *Ueber das gefällte chromsaure Chromoxyd, verglichen mit dem durch Erhitzen des Chromoxydhydrats beim Zutritt der Luft erhaltenen Chromsuperoxyd; von Krüger.*

Pharmaceut.

Nach folgenden Thatsachen ist es wohl wahrscheinlich dafs man das chromsaure Chromoxyd als Superoxydhydrat des Chroms betrachten müsse.

Der durch Vermischen einer Auflösung von schwefelsaurem Chromoxyd mit zweifach chromsaurem Kali unter Zusatz von Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, bis die Schwefelsäure entfernt war. Wird das Auswaschen mehrere Wochen hindurch fortgesetzt, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit, doch immer gelb gefärbt, durch das Filtrum, bis endlich reines Chromoxydhydrat auf demselben zurückbleibt, wie auch schon früher Maus gezeigt hat.

Sehr leicht wird der braune Niederschlag zerlegt, wenn man ihn mit Kali kocht, indem sich chromsaures Kali auflöst und Chromoxydhydrat zurückbleibt.

Mangansuperoxydhydrat kann auf diese Art nicht zerlegt werden.

Ein Theil des chromsauren Chromoxyds wurde im Wasserbade längere Zeit erhitzt und so von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit; dennoch verlor er, bis 110° und höher erhitzt, noch bedeutend Wasser, bis endlich wasserfreies Chromsuperoxyd von schwarzer Farbe zurückblieb, welches jedoch ein dunkelbraunes Pulver gab. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, liefert nun dieſs Superoxyd die Feuererscheinung, indem zugleich Sauerstoff entweicht. Am meisten aber spricht für die *Annahme* des chromsauren Chromoxyds als Superoxyd-

hydrat, dafs es mit Nordhäuser Schwefelsäure und Kochsalz keine Chlorchromsäure, sondern nur Chlor liefert.

Noch einige nähere Untersuchungen über die Feuererscheinung des Chromoxyds erlaube ich mir hier mitzutheilen. Erhitzt man Chromoxydhydrat über einer Weingeistlampe beim Zutritt der Luft, so zeigt es sehr schön die Feuererscheinung bei schwacher Rothglühhitze. Wird es dagegen in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so verliert es Wasser, giebt aber bei der Temperatur, bei welcher es, an der Luft erhitzt, die Feuererscheinung liefert, dieselbe in diesem Gase noch nicht, sondern es ist eine höhere dazu erforderlich, wie es auch nach den Versuchen des Hrn. Professor Rose durchaus nicht nöthig ist, dafs das Chromoxyd sich in Superoxyd verwandeln müsse, um die Feuererscheinung zu geben. Derselbe erhitzte das Chromoxydhydrat in einer Röhre im Strome von Wasserstoffgas und Kohlensäure, und in beiden Fällen wurde die Feuererscheinung sehr schön erhalten.

Um zu beweisen, dafs eine höhere Temperatur in einer anderen Gasart, als in der Luft, erforderlich sey die Feuererscheinung zu liefern, erhitzte ich Chromsuperoxyd in Kohlensäure bis zum Glühen, wobei es sich noch nicht veränderte. Darauf entfernte ich das Entbindungsgefäfs der Kohlensäure und blies einen Strom atmosphärische Luft durch die Kugelröhre, worauf sogleich die Feuererscheinung erfolgte, obgleich die Temperatur nicht erhöht worden war.

Sämmtliche Versuche über das Erglühen wurden mit einem aus verdünnten Lösungen gefällten Chromoxydhydrate angestellt, indem das aus concentrirten Lösungen gefällte zu dicht ist, und die Erscheinungen weniger leicht zeigt.

XIII. *Ueber hydro-elektrische Ströme höherer Ordnungen; von J. C. Poggendorff* [1]).

Bei Gelegenheit der Untersuchung, von welcher ich schon im December vorigen Jahres ein Bruchstück mitgetheilt habe [2]), wurde ich unter andern auch veranlafst, ein Paar so eben polarisirter Platinplatten mit einem Paar noch homogener Platinplatten zu combiniren, und dann, nach einer Weile, das letztere Paar für sich mit einem Galvanometer zu verknüpfen. Die Platten standen sämmtlich in verdünnter Schwefelsäure. Es überraschte mich nicht, eine Ablenkung der Magnetnadel zu erhalten, denn ich hatte sie erwartet; allein die Gröfse der Wirkung ging doch über meine Erwartung. Diefs bewog mich den Versuch fortzusetzen. Ich verband das zweite Paar mit einem dritten, dann das dritte mit einem vierten, das vierte mit einem fünften, und prüfte nach einander jedes folgende Paar einzeln am Galvanometer. Sie alle erwiesen sich polarisirt, und zwar das dritte und fünfte im gleichen, das zweite und vierte im umgekehrten Sinne mit dem ersten. Dabei nahm die Stärke der Polarisation vom ersten bis zum fünften Paare merklich ab, so dafs sie bei dem letzten nur noch sehr schwach war.

Offenbar war diese schnelle Abnahme zum Theil eine Folge davon, dafs die erwähnten Operationen, weil sie aus freier Hand vollzogen wurden, eine nicht unbeträchtliche Zeit erfordert hatten; auch waren sie etwas unbequem. Da mir es nun andererseits von Interesse zu seyn schien, eine Reihe successiver Polarisationen so stark wie es die Umstände zulassen, mit Leichtigkeit hervorbringen zu können, so liefs ich das kleine Instrument

1) Vorgetragen am 5. Febr. in der mathem.-physik. Klasse der Academie.

2) *S.* Annalen, Bd. LX S. 568.

anfertigen, welches man in Fig. 9 Taf. I fast nach halbem Maafsstabe von oben her abgebildet sieht.

Es besteht zunächst aus einer Scheibe Buchsbaumholz *ABC*, etwa einen halben Zoll dick, in welche, nahe dem Umfang, acht Paare starker Stifte von Messing oder Kupfer eingelassen sind, wie durch 1 1′, 2 2′, 3 3′, ... 7 7′, 8 8′ angedeutet worden. Oben sind diese Stifte so abgedreht, dafs sie mit dem Holze Eine Ebene bilden; unten aber, auf der in der Figur nicht sichtbaren Seite, ragen sie einen halben Zoll aus dem Holze hervor, ja drei von ihnen noch um eine Linie mehr, um so als Füfse für das Instrumentchen zu dienen.

An die hervorragenden Enden dieser Stifte werden durch Drähte befestigt: zunächst die primitive Kette No. 1, z. B. eine kleine von Grove'scher Construction, dann die homogenen Plattenpaare No. 2 bis 7, am besten platinirte, in verdünnter Schwefelsäure stehend, und endlich das Galvanometer *gg*, welche sämmtlich das auf ein Stativ gestellte Instrument in einem Kreise umgeben. Durch dieselben Drähte werden zugleich die Enden der nicht mit gleichen Ziffern bezeichneten Stifte, also der 1′ 2, 2′ 3, 3′ 4, u. s. w., jedoch mit Ausnahme von 8′ 1, mit einander verbunden, wozu die Stifte am besten mit einer Durchbohrung zu versehen sind.

Auf die Buchsbaumscheibe wird ein metallener Sector gelegt, der dieselbe in drei Punkten berührt, nämlich in *a* und *b* durch kleine halbkugelförmige Ansätze, und in *c* durch einen konischen Zapfen, welcher in eine entsprechende konische Pfanne in der Mitte der Scheibe eingreift. Dieser konische Zapfen dient als Axe, um welche der Sector mittelst eines auf seiner Oberseite befindlichen Knopfes herumgeführt werden kann. Wenn letzteres geschieht, so gleiten die Ansätze des Sectors auf dem Umfang der Scheibe und den Enden der Stifte hinweg, wodurch, wenn sie auf Stifte zu stehen kommen, immer zwei von diesen in leitende Verbindung mit einander gesetzt werden.

Hienach wird das Spiel des Instrumentchens leicht begreiflich werden. Liegt der Sector so, wie es die Figur zeigt, dafs er nämlich mit seinen Ansätzen *a* und *b* die Stifte 1 und 2′ berührt, so ist die primitive Kette 1 mit dem Plattenpaare 2 in Verbindung gesetzt, und letzteres wird also polarisirt. Schiebt man hierauf den Sector weiter, so dafs er die Stifte 2 und 3′ berührt, so wird das Paar 2 mit dem Paare 3 verbunden, und das erstere giebt seine Polarisation, wenigstens theilweise, an das letztere ab. Bei weiterem Drehen des Sectors wiederholt sich derselbe Procefs zwischen den Paaren 3 und 4, 4 und 5, 5 und 6, 6 und 7, bis endlich, wenn die Ansätze des Sectors die Stifte 7 und 8′ berühren, das Paar 7 mit dem Galvanometer *gg* in Verbindung kommt und durch seine Polarisation eine Ablenkung der Magnetnadel hervorruft. Um also die Polarisation dieses letzteren Plattenpaares, und folglich auch die aller vorhergehenden, sichtbar zu machen, braucht man nur den Sector absatzweise aus der ersteren Lage in die letzteren zu drehen, so jedoch, dafs man ihn in den Zwischenlagen 1′3, 2′4, 3′5 etc. etwas hebt, damit die Abschliefsungen der einzelnen Plattenpaare vermieden werden [1]).

Mit diesem Instrumente, welches füglich *Uebertrager* genannt werden könnte, weil es die Polarisation von Plattenpaar zu Plattenpaar überträgt, läfst sich dieser Procefs sehr bequem und weiter verfolgen, als es mit freier Hand möglich ist; allein dennoch gehen auch mit ihm die Uebertragungen nicht in's Unbegränzte fort, aus dem einfachen Grunde, weil jedes Plattenpaar dem nächstfolgenden eine schwächere Polarisation einprägt, als es selbst besitzt, wie man leicht findet, wenn man

1) Aus diesem Grunde habe ich später die Stifte 1′, 2′, 3′ etc. um etwas mehr als ihre Dicke dem Centro der Scheibe näher rücken lassen, und dem entsprechend auch dem Ansatz *b* des Sectors. Dann kann jeder der Ansätze des Sectors nur eine Reihe von Stiften berühren, und es läfst sich ohne Nachtheil in einem Zuge drehen.

die Reihe der Plattenpaare nach einander um eins, zwei, drei u. s. w. Paare verkürzt, und das Galvanometer hinter das letzte der beibehaltenen einschaltet. Indefs erreicht der Procefs nicht gerade mit dem sechsten Paare seine Endschaft. Alles hängt dabei von der Stärke des primitiven Stromes und der Empfindlichkeit des Galvanometers ab; je gröfser beide sind, desto weiter vom ersten Paare ab ist die Polarisation nachzuweisen. Auch die Gröfse der Platten hat einigen Einflufs.

Wesentlich ist hiebei, dafs man den Sector nicht zu schnell herumführe. Die Polarisation bedarf zu ihrer Entwicklung einer gewissen Zeit, und wenn man also zu rasch dreht, erhält man nicht die volle Wirkung am Galvanometer. Man kann diese Wirkung übrigens verstärken, wenn man die Drehung des Sectors (jedoch nicht über die Lage 7 8′ hinaus) mehrmals wiederholt; und wenn man dann das Galvanometer von den Stiften 8 8′ trennt, und, nachdem man auch den Sector von der Scheibe abgehoben hat, folgweise mit den Stiften 2 2′, 3 3′ u. s. w. verbindet, kann man sich zugleich überzeugen, dafs die Richtung der Polarisation von jedem Plattenpaar zum nächstfolgenden sich umkehrt, wie es in der Figur durch die neben den Platten stehenden Buchstaben *oh*, *ho*, *oh* u. s. w. angedeutet ist.

Alle diese Erscheinungen waren wohl vorherzusagen, wie ich selbst sie denn auch vorausgesehen hatte; allein dennoch wird es, glaube ich, nicht überflüssig gewesen seyn, sie einmal experimentell nachgewiesen zu haben. Beruht die Polarisation, in Fällen wie der, wo Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure stehen, alleinig auf einer Wasserzersetzung, wie Alles vermuthen läfst, so bleibt es immer in Betracht der Kräfte, die hier wirken können, sehr merkwürdig, dafs dieser Procefs, so oft und in so kurzer Zeit von einem Plattenpaare auf ein anderes übertragen werden kann.

Auch erhellt daraus die Möglichkeit, hydro-elektrische

Säulen dritter, vierter, fünfter, sechster etc. Ordnung in ähnlicher Weise darzustellen, wie es bisher mit denen zweiter der Fall gewesen ist.

XIV. *Erwiederung an Hrn. E. Becquerel.*

In einem Aufsatz über die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Körper (*Annales de chim. et de phys. Novembre* 1843) giebt Hr. Becquerel an, dafs mehrere Physiker zu ungenauen Folgerungen gelangt seyen, indem sie die gefärbten Gläser behufs ihrer Untersuchungen anwandten. Namentlich soll ich mich in diesem Falle befinden. Ich mufste natürlich sehr begierig seyn zu erfahren, worin ich ungenau gewesen, und was habe ich in dem genannten Aufsatz gefunden? Zu meinem Erstaunen nichts, als dafs Hr. B., was meine Untersuchungen anbetrifft, ganz dasselbe beobachtet habe, als ich. Ich hatte angegeben, dafs die Strahlen, welche durch rothe Gläser hindurchgegangen, eine Wirkung auf das Jodsilber anzufangen vermöchten, wiewohl schwer. Hr. B. untersucht die rothen Strahlen des Spectrums, andere roth gefärbte Medien, überall findet er dasselbe, wie ich es angegeben habe. Nun aber stellt er die Meinung auf, dafs diese Wirkung von anderen Strahlen herrühre, die unter den rothen Strahlen des Spectrums, so wie unter denen enthalten seyen, welche durch roth gefärbte Medien hindurchgehen. Ich habe Gründe angeführt, welche es mehr als wahrscheinlich machen, dafs die rothen Strahlen, so gut wie die anderen Strahlen des sichtbaren Lichts, auf das intacte Jodsilber einzuwirken vermögen, und ich bin weit entfernt, diese natürliche Ansicht der Versicherung des Hrn. B. zu opfern. Zwischen Hrn. B. und mir *findet* also eine Verschiedenheit in der *Deutung* eines

Phänomens statt; seit wann nennt man das eine Ungenauigkeit? So etwas zugegeben, würde man das Unglück, mit Hrn. B. verschiedener Ansicht zu seyn, zu schwer zu büfsen haben, und zwar so häufig als man in seinen Aufsätzen Behauptungen findet, mit denen man nicht wohl übereinstimmen kann!

Ich wiederhole, was ich in diesen Annalen mit hinlänglicher Ausführlichkeit bereits dargethan, dafs unbestimmte Vorwürfe gegen meine Untersuchungen mit gefärbten Gläsern nichts vermögen. Man zeige worin sie falsch seyen, man zeige mittelst der farbigen Strahlen des Spectrums andere Resultate, als ich sie gefunden habe. Das ist Niemand gelungen, während Mehrere mit der Bemerkung genug gethan zu haben glaubten, »dafs gefärbte Gläser kein homogenes Licht durchlassen.« Unbekannt ist diefs wohl keinem Schüler der Physik; auch erfährt er bald, dafs es, aufser in den Lehrbüchern, kein homogenes Licht gebe, selbst im Spectrum nicht. Unter solchen Umständen ist Klage und Vorwurf ziemlich überflüssig, es bleibt nichts übrig, als sich unabhängig von etwas zu machen, was man doch nicht erhalten kann. Diefs ist mir hoffentlich gelungen. Ich habe ferner in diesen Annalen nachgewiesen, dafs die farbigen Strahlen des Spectrums *dieselben Erscheinungen hervorbringen, als die gefärbten Gläser*, nur dafs sie den besseren unter diesen in jeder Beziehung nachstehen. Meine Versuche dieser Art sind daher gegen Angriffe wohl möglichst gesichert, und vollkommen gegen eine Versicherung des Hrn. B. in der Einleitung eines Aufsatzes. Er hätte übrigens der letzte seyn sollen, der die gefärbten Medien für untauglich erklärte — wenn er nämlich die Tendenz seines Aufsatzes erwogen hätte.

Königsberg, Februar 1844.

Ludwig Moser.

XV. *Regenmenge und Verdunstung zu Port-Louis auf Mauritius während der Jahre* 1841 *und* 1842.

(Aus dem: *Douzième et treizième rapports sur les travaux de la Société naturelle de l'Isle Maurice etc. par* M. Bouton (Maurice 1843).

Die Mengen des gefallenen und verdunsteten Wassers sind in Pariser Linien und Points (12 auf eine Linie) angegeben:

1841.

	Regenmenge bei Tage.		b. Nacht		Summ.		Verdunstungsmenge bei Tage.		b. Nacht.		Summe.		Diff. beider Summen.		
	L.	P.	L.	P	L.	P.	L.	P.	L.	P.	L.	P.		L.	P.
Jan.	19	8	53	0	72	8	45	3	8	6	53	9	+	18	11
Febr.	46	0	40	6	86	6	45	9	11	3	57	0	+	29	6
März	55	1	46	5	102	6	36	5	8	1	44	6	+	58	0
April	104	8	18	1	122	9	40	0	9	5	49	5	+	73	4
Mai	9	5	2	0	11	5	36	9	12	2	48	11	−	37	6
Juni	1	1	4	4	5	5	38	2	8	0	46	2	−	40	9
Juli	3	6	5	0	8	6	39	0	9	2	48	2	−	39	8
Aug.	2	8	8	5	11	1	40	10	9	7	50	5	−	39	4
Sept.	1	8	0	9	2	5	52	1	11	5	63	6	−	61	1
Oct.	7	0	1	9	8	9	52	8	9	4	62	0	−	53	3
Nov.	1	1	0	4	1	5	49	5	8	11	58	4	−	56	11
Dec.	4	3	0	6	4	9	62	6	10	9	73	3	−	68	6
Jahr	257	1	181	1	438	2	538	10	116	7	655	5	−	217	3

1842.

Jan.	82	9	12	10	95	7	39	1	4	6	43	7	+	52	0
Febr.	49	6	9	1	58	7	40	9	6	9	47	6	+	11	1
März	33	0	33	2	66	2	44	2	8	9	52	11	+	13	1
April	7	0	0	8	7	8	38	8	8	2	46	10	−	39	2
Mai	0	0	0	0	0	0	33	3	12	4	45	7	−	48	11
Juni	1	0	1	0	2	0	26	1	10	9	36	10	−	34	10
Juli	0	0	0	0	0	0	31	6	9	1	40	7	−	40	7
Aug.	6	10	1	3	8	1	40	1	10	5	50	6	−	42	5
Sept.	1	6	1	3	2	9	46	10	11	10	58	8	−	55	11
Oct.	9	6	0	0	9	6	57	1	11	4	68	5	−	58	11
Nov.	0	7	0	6	1	1	57	10	9	7	67	5	−	66	4
Dec.	25	11	14	9	40	8	57	5	10	0	67	5	−	26	9
Jahr	207	7	74	6	292	1	512	9	113	6	626	3	−	337	2

XVI. *Regenmenge in der Umgegend von Rochelle, nach funfzigjährigen Beobachtungen; von Hrn. Fleuriau de Bellevue.*

(Auszug aus den *Compt. rend. T. XVIII p.* 581.)

Die Beobachtungen sind 17 Jahre, von 1777 bis 1793, vom verstorbenen Seignette zu Rochelle selbst, und 33 Jahre, nämlich von 1810 bis 1842 im Canton Courçon von den HH. Monroy und Vincent angestellt, die ersteren 4 und die letzteren 7 bis 10 Meter über dem Meeresspiegel. Hr. Fleuriau hat sie in folgender Tafel zusammengestellt:

	Mittlere Resultate					
	in den 42 ersten Jahren bis 1834 einschliefslich.		in den 8 letzten Jahren bis 1842 einschliefslich.		in sämmtlichen 50 Jahren.	
	Regenmenge.	Regentage.	Regenmenge.	Regentage.	Regenmenge.	Regentage.
	Millimet.		Millimet.		Millimet.	
Januar	54	12	66	13	56	12
Februar	47	12	52	12	51	12
März	39	11	42	11	39	11
April	44	11	30	7	42	10
Mai	50	12	55	10	51	12
Juni	41	11	40	8	41	11
Juli	45	11	34	6	43	10
August	39	10	58	8	42	10
September	59	11	123	13	69	11
October	79	13	82	11	79	13
November	69	13	105	16	75	14
December	72	14	47	10	68	13
Jahr	638	141	734	125	656	139

Weit regenreicher war die erste Hälfte des Jahres 1843, in dem Maafse, dafs man sehr für den Ausfall der Ernte fürchtete. Es fielen nämlich:

	Millimeter Regen.	in Tagen.
Januar	99	16
Februar	54	13
März	35	10
April	92	19
Mai	55	15
Juni	53	13
In 6 Monaten	388	86

während nach dem 50jährigen Durchschnitt das erste Halbjahr nur 280 Millimeter Regen in 68 Tagen aufzuweisen hat. Aehnlich verhielt es sich an andern Orten. In Toulouse z. B., wo durchschnittlich im Jahre 500 Mill. und in dem ersten Halbjahre 311 Mill. Regen fallen, betrug in den ersten sechs Monaten von 1843 die Regenmenge 498 Millimeter.

XVII. *Regenmenge zu Merkara, Provinz Coorg, in den westlichen Ghats, 4500 engl. Fuſs über dem Meer.*

Die Mittelwerthe der Beobachtungen in den Jahren 1838, 1839 und 1840 ergaben in engl. Zollen für:

Jan.	0,00	Mai	7,37	Sept.	11,91
Febr.	0,45	Juni	30,40	Oct.	4,60
März	1,51	Juli	55,88	Nov.	1,38
April	2,60	Aug.	27,00	Dec.	0,25

für das Jahr = 143,35 Zoll engl.

eine Regenmenge, die freilich diluvial ist, aber doch die von Mahabuleshwar (Ann. Ergbd. S. 368) noch lange nicht erreicht. — Merkara, die Hauptstadt von Coorg, liegt in einer Gebirgslandschaft, die sich von 12° bis 12° 52′ N. und von 76° bis 76° 10′ O. erstreckt (Oberst Sykes in dem *Report of the 12th Meeting of the British Assoc. etc.*).

1844. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXI.

I. *Einige Bemerkungen über die Construction magneto-elektrischer Maschinen, und Beschreibung der zusammengesetzten magneto-elektrischen Maschine; von Emil Stöhrer.*

Mechaniker in Leipzig.

Wie viel seit der wichtigen Entdeckung der durch Einwirkung des Magnetismus erregten elektrischen Ströme in diesem Felde geleistet worden ist, mit welcher Bequemlichkeit und Sicherheit man im Vergleich zu den ersten Apparaten dieser Art, gegenwärtig einen inducirten Strom von beliebiger Stärke und Eigenschaft hervorzurufen im Stande ist, davon zeugen die neuern Constructionen magneto-elektrischer Inductionsapparate von Saxton, Clarke, Steinheil, v. Ettingshausen etc. im vollsten Maafse; man darf sich daher wohl nicht wundern, wenn man gegenwärtig dergleichen Maschinen nicht mehr ausschliefslich in den Händen der Gelehrten, sondern auch in technischen Werkstätten zu verschiedenen Zwecken anwenden sieht.

Mit grofser Vorliebe für die hiehergehörigen Erscheinungen begabt, und dadurch, dafs mir seit einiger Zeit viele Aufträge in Ausführung solcher Apparate zu Theil geworden sind, angeregt, habe ich es mir angelegen seyn lassen, das bisher Bekannte benutzend, namentlich die Mängel, welche noch jetzt eine allgemeinere Anwendung magneto-elektrischer Maschinen nicht zulassen, vermindern zu helfen, und erlaube mir, Einiges von meinen Arbeiten hier vorzulegen.

Betrachtet man zuerst die mechanische Einrichtung dieser Maschinen, so ist wohl allgemein der horizontal

liegende Magnet, mit der zwischen seinen Schenkeln liegenden Welle und dem vertical rotirenden Anker vor den *vordersten* Polflächen des Magnets, als das einfachste anerkannt; das zur Bewegung dienende Schwungrad ist an einer Säule, welche zwischen den Magnetschenkeln ruht, angebracht, und das Ganze bietet dann nicht nur eine abgerundete hübsche Form, sondern läfst sich auch leicht und bequem handhaben.

Mehrere Constructionen haben das Eigenthümliche, dafs *über* oder *unter* dem liegenden Magnet der Inductionsanker an einer verticalen kurzen Welle so rotirt, dafs dessen vordere Flächen sich über der obersten, oder unter der untersten Lamelle bewegen, wobei die äufsersten Polflächen des Magnets unbenutzt bleiben. Es ist mir nicht bekannt, ob man durch diese Lage des Ankers eine stärkere Wirkung auf die Induction der Eisenkerne hervorzubringen beabsichtigt, oder aus welchem Grunde überhaupt der Anker an der breiten Seite des Magnets rotirt. Nach einigen Versuchen, wobei ich den Inductor an verschiedenen Stellen des Magnets rotiren liefs, habe ich die äufsersten Enden desselben als die zur Induction geeignetsten gefunden. Gegen das Rotiren des Ankers an den breiten Seiten des Magnets läfst sich wenigstens das einwenden, dafs, der Vertheilung des Magnetismus zufolge, die beiden mit Windung versehenen Eisenkerne an der Stelle, wo die Induction am stärksten ist, *ungleich* stark inducirt werden, indem der den Polen näher stehende Eisenkern stärker magnetisirt wird, als der ihm gegenüberliegende, welcher in dieser Stellung ziemlich weit von dem Pole seines Schenkels entfernt ist.

Diejenigen, welche den Anker an den vordersten Flächen, am Querschnitt des Magnets, rotiren lassen, haben diesen Polflächen ebenfalls eine verschiedene Form gegeben. Zuerst bediente man sich einer starken Mittellamelle, welche allein mit ihren Polen hervorragte; die übrigen *liefs* man eine nach der andern zurückspringen, in-

dem man annahm, dafs sie ihren Antheil an die Mittellamelle abgäben. Obgleich ich dieser Form bei Anwendung des Magnets zu vorliegendem Zwecke nicht den Vorzug gebe, so eignet sich bei weniger genauer Abschleifung der vordersten Flächen ein solcher Magnet doch zum Tragen grofser Lasten.

Unstreitig und allgemein anerkannt ist indessen, namentlich auch zu eben erwähntem Zwecke, die Einrichtung die vortheilhafteste, dafs man alle Lamellen gleich lang macht, und den die Last tragenden Anker der ganzen Breite nach anliegen läfst. Bei dieser Form ist es aber dann unerläfslich, dafs die aneinander liegenden Flächen so eben dargestellt sind, wie dies z. B. bei den Adhäsionsplatten der Fall seyn mufs, wenn die Wirkung die erwünschte seyn soll. Die Darstellung einer so genau ebenen Fläche hat indessen bei einem aus vielen Lamellen zusammengesetzten Magnete ihre Schwierigkeiten; denn obgleich die Polflächen nach dem Härten vollkommen genau abgeschliffen werden können, so mufs doch beim Magnetisiren der Magnet auseinandergenommen werden, und man ist nicht im Stande, ihn wieder eben so genau passend zusammenzusetzen. Das Schleifen auf einer Metallplatte, *nach* dem Magnetisiren, hat aber stets eine nicht unbedeutende Schwächung zur Folge.

Nach mehreren über die Form und Gröfse der Polflächen der zum Induciren von Eisenkernen anzuwendenden Magnete angestellten Versuchen, glaube ich die Behauptung aufstellen zu können, dafs die Oberfläche der Pole wenigstens nicht kleiner seyn darf, als der Querschnitt der zu inducirenden Eisenkerne. Eine gröfsere Polfläche hat bis zu einem gewissen Verhältnisse keine nachtheilige Einwirkung gezeigt.

Eine gröfsere Verschiedenheit findet man nun aber in der *Form* und *Dimension* der die Spiralen tragenden Eisenkerne. Man construirt sie bald sehr kurz und von grofsem Durchmesser, bald länger, bald dünner, bald oval

und bald rund. Es mufsten wohl auch hier verschiedene Ansichten sich geltend machen, da die Wissenschaft ein genaues Verhältnifs in den Dimensionen dieser Eisenkerne noch nicht gegeben hat. Günstige Resultate hierin sind daher wohl auch nur auf versuchendem Wege erreicht worden, und glücklicherweise ist diefs für den Mechaniker mit geringern Schwierigkeiten verbunden.

Nach vielfachen Abänderungen bin ich bei gewissen Formen, die nur auf dem Wege der Versuche gefunden sind, stehen geblieben, wonach sich etwa Folgendes feststellen liefse.

Ovale Eisenkerne finde ich für zwecklos, und wenn man etwa annehmen wollte, dafs beim Rotiren der Magnetismus eine längere Bewegung im ovalen, als im runden Eisenkerne macht, so kann diese Richtung der Bewegung hier nicht zur Vermehrung der Induction dienen, da sie die Axe der Spiralen *rechtwinklich durchschneidet*, anstatt wenigstens *parallel* mit derselben zu gehen. Da die runde Form übrigens auch in der Praxis weit mehr Bequemlichkeit hat, und eine genauere Aufwindung der Drähte zuläfst, so habe ich sie stets der ovalen vorgezogen. Wenn man die Polflächen des Magnets etwas gröfser herstellt als den Querschnitt der cylindrischen Eisenkerne, so läfst sich annehmen, dafs die kubische Gröfse der Eisenkerne ungefähr in geradem Verhältnifs zu der Tragkraft des Magnets wachsen mufs.

Man glaube nicht, dafs da man durch sehr kleine Eisenkerne von geringem Durchmesser an der Zahl der Umwindungen gewinnt, ein stärkerer Strom zu Stande komme, als bei gröfsern Eisenkernen und wenigern Umwindungen; denn es scheint hier vor Allem darauf viel anzukommen, dafs in der Axe der Spiralen selbst ein recht starker Magnetismus entstehe, und mit dem entgegengesetzten abwechsele.

Das eiserne Querstück, welches die beiden Eisenkerne verbindet, sollte eigentlich wohl denselben Quer-

schnitt haben, der den Eisenkernen zukommt; indessen habe ich keine Schwächung bemerkt, wenn ich denselben auch nur halb so grofs dargestellt habe.

Als Material zu den Eisenkernen dient mir stets mit sicherm, gutem Erfolge das beste schlesische Rundeisen, welches nach sorgfältigem Glühen abgedreht wird.

Wenn man sich dem Maximum der durch einen gegebenen Magnet erzeugbaren Elektricität nähern will, so ist es aber auch nöthig, dafs man die Form der Eisenkerne oder das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser anders wähle, wenn man dünne und lange Drähte, als wenn man kurze und dicke Dräthe zu den Spiralen anwenden will. Schon v. Ettingshausen hat diefs bei seinen Maschinen beobachtet und ausgeführt. Obgleich sich für jeden Fall dieses Verhältnifs nicht genau bestimmen läfst, so ist doch im Allgemeinen anzunehmen, dafs für dünne Drähte längere und schwächere, für starke Drähte kürzere und stärkere Eisenkerne anzuwenden sind. Auch hier kann nur durch Experimentiren das annäherungsweise Richtige gefunden werden. Bei einiger Uebung gelangt man leicht dahin, dafs man im Voraus den Effect einer Maschine genau angeben kann, wenn man die Tragkraft des Magnets kennt.

In Folgendem werde ich einige Dimensionen der Eisenkerne, bei welchen ich nach vielfachen Aenderungen stehen geblieben bin, angeben, und einige Worte über die Wirkung zweier kleinern Maschinen hinzufügen, bei welchen ich stets diese Formen festgehalten und dadurch immer dasselbe Resultat erreicht habe.

Für einen Magnet, der aus fünf Lamellen besteht, welche 10 Zoll lang sind, sind die Eisenkerne 50 Millim. lang und haben 20 Millim. Durchmesser, wenn damit eine *intensive Erregung* in langer dünner Drahtwindung hervorgebracht werden soll. Die Drähte selbst sind auf Holzrollen, deren innere Wände nur $\frac{3}{4}$ Millim. Dicke haben, *möglichst* genau, so dafs eine Windung an die

andere sich anschliefst, aufgewunden. Diese Drähte, welche nur einfach aber sehr dicht mit Seide besponnen sind, haben $\frac{1}{3}$ Millim. Durchmesser, und sind zusammen 600 Fufs lang.

Die Wirkungen dieser kleinen Maschine, welche nur zu medicinischen Zwecken bestimmt ist, sind folgende:

Fafst man (stets *ohne* Benetzung mit Salzwasser) den einen der kupfernen Handconductoren mit der einen Hand voll, und berührt mit einem Finger der andern Hand den andern Conductor, so fühlt man schmerzhafte Stiche bis in den Unterarm; versucht man, den Conductor mit zwei Fingern zu fassen, so werden diese augenblicklich krampfhaft zusammengezogen, so dafs sie denselben immer fester zu fassen streben. Legt man den Conductor auf die flache Hand, so zeigt diese ein fortwährendes Bestreben, sich zusammenzuziehen, welches man kaum unterdrücken kann, und wobei man starke Stöfse bis in die Achseln empfindet. Wenn man beide Conductoren nur locker mit den Händen fafst, und die Maschine langsam umdreht, so fühlt man, bei unwillkührlichen Zuckungen der Arme und des Oberkörpers, starke Erschütterungen bis in die Mitte der Brust. Diese Erschütterungen sind bei recht langsamem Umdrehen der Maschine fast ganz schmerzlos, und bestehen eigentlich nur aus kräftigen abgerundeten Zuckungen des Nervensystems. Sobald man indefs nur einigermafsen die Umdrehungen beschleunigt, so schliefsen sich die Hände krampfhaft an die Conductoren an, man verliert das Vermögen, diese wieder loszulassen, die Arme biegen sich nach der Brust zusammen, der Kopf wird nach unten gedrückt, und der Rücken krümmt sich nach vorn. Die Empfindungen sind dann unbeschreiblich, höchst abspannend und unangenehm. Weiter habe ich diese Versuche nicht fortzusetzen gewagt, indessen glaube ich, dafs, so wie man Fische im Wasser mit einem mäfsigen Strome dieser Art augenblicklich tödtet oder auf lange Zeit betäubt, man auch gröfsere Thiere auf diese Weise tödten könnte.

Leitet man diesen Strom in schwach gesalzenes oder gesäuertes Wasser, so erhält man eine lebhafte Zersetzung. Es ist eigenthümlich, dafs die Gasbläschen bei Anwendung eines solchen Stromes von bedeutender Spannung aufserordentlich klein sind, aber sich in so grofser Menge entwickeln, dafs die Flüssigkeit dadurch ein milchichtes Ansehen erhält.

Bei Anwendung eines gröfseren Magnets, der aus sieben Lamellen, jede von 12 Zoll Länge, zusammengesetzt ist, sind die Eisenkerne für intensive Ströme 56 Millim. lang, 25 Millim. dick, für die mehr quantitative Wirkung 44 Millim. lang und 30 Millim. dick. Die feinen Drähte haben hier einen Durchmesser von $\frac{3}{4}$ Millim., die starken 1 Millim. Es ist hier die Vorkehrung getroffen, dafs man die vier Drahtenden der schwachen so wie der starken Windung so verbinden kann, dafs die Spiralen entweder nebeneinander, jede einzeln in den Commutator, dessen Einrichtung ich weiter unten vorlegen werde, einmünden, oder dafs die Spiralen hintereinander in Verbindung stehen, und der Commutator blos zwei Enden zugeführt erhält. Es können auf diese Weise vier verschiedene Ströme erregt werden, deren jeder eine andere Spannung besitzt, und man kann so für einen vorliegenden Versuch den passendsten wählen.

Zu physiologischen Experimenten dienen hier besonders die beiden Verbindungen des schwachen Drahtes. Bei der hintereinanderlaufenden Verbindung sind die Erschütterungen selbst dann schon unerträglich, wenn man einen grofsen Theil des Magnetismus, durch Auflegen eines breiten eisernen Ankers auf den Magnet, neutralisirt hat. Die nebeneinanderlaufende Verbindung des schwachen Drahtes giebt ebenfalls starke Schläge, jedoch verursachen diese eine mehr stechende oder schneidende Empfindung in den Vorderarmen, als abgerundete Zuckungen.

Zu chemischen Zersetzungen eignet sich besonders die hintereinanderlaufende Verbindung des starken Drahtes, *so dafs man bei* mäfsiger Umdrehung der Maschine

in vier Minuten 1 Kubikzoll Knallgas aus Wasser entbinden kann; die Platinelektroden hatten hier nur eine Oberfläche von 100 Quadratmillim. Auch paſst dieser Strom am besten, um das brillante Schauspiel des Lichtes zwischen Kohlenspitzen hervorzubringen. Dieſs gelingt indessen hier besser mit recht gut gebrannter Lindenholzkohle, als mit der nach Bunsen's Angabe bereiteten Steinkohle, wahrscheinlich, weil erstere zu dem immer noch bedeutenden Leitungswiderstande der Spiralen mehr passend ist. Da bei dem von mir construirten Commutator sich stählerne Federn auf stählernen Segmenten reiben, und an den Enden der erstern bei Oeffnung der Kette die Funken entstehen, so hat man bei dieser Verbindung schon ein brillantes Funkenspiel, welches besonders dann an Schönheit gewinnt, wenn man die sich reibenden Theile mit etwas Oel benetzt, welches beiläufig eine bei der Schnelligkeit der Umdrehung nöthig gut leitende Berührung der Stahlfedern hervorbringt. Die Funken erscheinen dann in länglich abgerundeter Gestalt, deren Mittelpunkt lebhaft bläulichweiſs glänzend, mit einem gelblichen, und endlich mit einem röthlichen Saume umgeben ist. Ein Verbrennen der sich abreibenden Stahltheilchen findet hier noch nicht statt, stellt sich aber sogleich lebhaft und mit starkem Geräusch der Funken ein, wenn man die Spiralen einzeln mit dem Commutator verbindet. Diese Erscheinung ist dann etwas höchst Anziehendes; man sieht brennende Stahltheilchen oft auf eine Entfernung von 4 bis 5 Zoll und noch weiter davon fliegen. Wenn man in die Nähe dieser Funken ein mit Naphta oder Weingeist gefülltes Lämpchen hält, so entzündet sich dieses augenblicklich, welches Experiment weit schwerer gelingt, wenn man einen über Quecksilber entstehenden Funken dazu anwenden will. Läſst man den hier entstehenden Strom um ein hufeisenförmig gebogenes Eisen von 6 Millim. Dicke und 16 Centim. Länge in etwa 400 Umwindungen gehen, so

wird dieſs ein Elektromagnet, welcher 5 Pfund Gewicht trägt.

Das letzte Experiment setzt voraus, daſs der ursprünglich bei jeder Umdrehung zweimal verschieden laufende Strom der magneto-elektrischen Maschine vollkommen in einen ununterbrochen nach *derselben* Richtung fortlaufenden umgewandelt worden sey, was durch den am vordersten Ende der zwischen Spitzen laufenden Welle angebrachten Commutator bewerkstelligt wird. Es sind nämlich an den beiden Enden eines Messingrohres *m*, Fig. 5, Taf. III, zwei Stahlstreifen *a* und *b* so aufgelöthet, daſs sie einander genau gegenüber liegen, und die Enden derselben einander etwas überragen. Innerhalb des Rohres *m*, von demselben durch ein dünnes Buchsbaumrohr getrennt, befindet sich ein zweites Messingrohr, welches an beiden Seiten etwas hervorragt. Die Vorsprünge tragen zwei mit dem Rohre aus einem Stücke gedrehte Scheiben von gleichem Durchmesser mit dem äuſsern Rohre *m*. Auf diese Scheiben sind ebenfalls zwei den erstern Stahlstreifen *ab* ganz gleiche Streifen *cd* gelöthet, so daſs sie ersteren correspondiren. Dieses System wird im Innern mit Siegellack verkittet und dadurch in allen seinen Theilen befestigt, auf die vorn dünner zulaufende Welle geschoben. Durch ein Schräubchen *e* kann der Commutator in jeder Stellung auf der Welle befestigt werden. Die von den Spiralen auslaufenden Enden werden in Schraubengefäſse geklemmt, welche weiter vorn auf einem angebrachten Holzcylinder befestigt sind. Diese Schraubengefäſse stehen mit den Dräthen *x* und *y* in Verbindung, von denen *x* zu der innern Hülse und den an beiden Enden befindlichen Stahlsegmenten, *y* zu dem äuſsern Rohre und den auf demselben angebrachten Stahlstreifen führt. Zwei flache dünne Stahlfedern *op* sind auf dem Gestelle der Maschine so angebracht, daſs ihre vordern geschlitzten Enden die Stahlsegmente von oben leicht berühren; sie können nach Belieben mittelst einer Schraube

mehr oder weniger gespannt werden. In dem Augenblicke, wo der eine Schenkel der Feder den entsprechenden Streifen verläfst, entsteht der Funke; derselbe Schenkel steht dann frei, während der andere das unter ihm liegende Segment schon berührt hat, bei dessen Ende ein zweiter Funke entsteht. In demselben Augenblicke berührt der erste Schenkel schon das ihm zugehörige Segment von neuem u. s. w.

Diese Einrichtung ist das *Entgegengesetzte* des Jacobischen Commutators; dort stehen die beiden *nebeneinander* liegenden unterbrochenen Scheiben in Verbindung, und von den vier ableitenden Federn (hier die vier Schenkel der geschlitzten Federn) die beiden innern und die beiden äufsern; auf beide Weisen wird dasselbe bezweckt, nur fallen die Ableitungsfedern hier einfacher aus, weil diese nebeneinander in Verbindung stehen, also aus einem Stück gemacht werden können.

Um einen magneto-elektrischen Strom von möglichst grofser Stärke herzustellen, bediente man sich bisher immer nur *eines* möglichst grofsen Magneten, oder man erregte dazu einen Elektromagneten. Einen nicht unbedeutenden Fortschritt in der Erzeugung stärkerer Ströme durch Magnetismus glaube ich dadurch gemacht zu haben, dafs ich in neuerer Zeit *drei* Magnete *zu gleicher Zeit* auf *sechs* Inductoren wirken lasse. Es ist bekannt, dafs kleine Magnete in einem weit günstigern Verhältnifs zu ihrer Tragkraft stehen, als gröfsere; da man nun auf diese Weise mehrere Magnete zu gleicher Zeit zur Hervorbringung eines *einzigen* inducirten Stromes anwenden kann, so ist es klar, dafs man hierdurch die Stärke der Erregung auf eine Höhe bringen kann, die für die Construction mit *einem*, wenn auch noch so grofsen, künstlichen Magnete unerreichbar wäre. Aufserdem glaube ich noch bemerkt zu haben, dafs die Wirkung der ganzen *Maschine* gröfser ist, als diejenige, welche man mit drei

einzelnen Maschinen, zu deren jeder ein Magnet von der Stärke eines jeden einzelnen der zusammengesetzten Maschine genommen würde, erlangen kann.

Fig. 6, Taf. III zeigt im $\frac{1}{6}$ der natürlichen Gröfse die allgemeine Ansicht einer aus drei Magneten combinirten Maschine. Die Stellung der sechs Pole dieser drei Magnete wird aus Fig. 7 ersichtlich. Es ist nämlich hier unbedingt nöthig, dafs die Polflächen der vertical stehenden Magnete Scheiben (nicht Rechtecke) bilden, die bei allen gleich grofs seyn und deren Mittelpunkte alle in der Peripherie eines Kreises liegen müssen. Die in Fig. 7 von oben gesehenen Polflächen *aa'*, *bb'*, *cc'* liegen in *einem* Kreise in *einer* Ebene, und sind alle untereinander gleich weit entfernt. Die Zusammensetzung und Abschrägung der einzelnen Lamellen erhellt aus *cc'*.

Alle drei Magnete sind in dem Mittelpunkte ihres nach unten gekehrten Bogens in einem messingenen Kreuze befestigt, welches zwischen drei starken hölzernen Säulen, Fig. 6, Taf. III *aa*, vermittelst einer Schraube sich auf und niederstellen läfst. Mit ihren Schenkeln gehen die Magnete durch ein starkes Brett *bbb* hindurch, dessen Ansicht im Viertel der Gröfse Fig. 7 vorstellt.

Die in Fig. 6 [1]) etwas sichtbare, starke eiserne Welle läuft mit ihrem untern stählernen Zapfen in dem stählernen Lager *d*, und trägt ein wenig höher die Riemenscheibe *f*, von welcher der Riemen auf das horizontale Schwungrad *g* läuft. Das obere Lager der Welle ist in dem hölzernen Aufsatz *h* befindlich. Das oben über das Lager hinausragende Ende der Welle trägt ein starkes Messingkreuz, auf welchem der eiserne Ring *kk* concentrisch mit der Welle aufgeschraubt ist. An der untern Fläche dieses Ringes ragen die sechs Eisenkerne hervor, deren untere, über den Magnetpolen laufende Flächen zugleich mit der Welle abgedreht worden sind. Die Dimension dieser Kerne ist 44 Millim. Länge, 29 Millim.

1) Neben einer der Drahtspiralen.

Durchmesser. Die Erregungsspiralen, wozu der Draht von 1 Millim. Stärke genommen wurde, sind auf Holzrollen gewunden, welche auf die Eisenkerne gesteckt werden. In Fig. 6 sind deren nur 4 in *m*, *m*, *m*, *m* sichtbar. Die zwölf Enden sämmtlicher Spiralen laufen von unten in die Holzbüchse *o o*, und können dort durch Drehung des messingenen Deckels *p p*, der mit Zeiger und Marken versehen ist, auf vier verschiedene Weisen unter sich und mit dem Commutator *r* verbunden werden. Die Verbindung No. 1, welche die geringste Spannung giebt, verbindet jede Rolle *einzeln* mit den Enddrähten des Commutators, No. 2 verbindet je zwei Spiralen, No. 3 je drei Spiralen mit dem Commutator, und No. 4, welche die gröfste Spannung liefert, verbindet alle sechs Spiralen hintereinander und die Enden der Kette mit dem Commutator.

Es ist klar, dafs während einer jeden Umdrehung ein sechsmaliger Stromwechsel in der Kette stattfindet, welchen der Commutator *r*, der sich am obersten Ende der Welle befindet, zu rectificiren hat. Zwei geschlitzte Stahlfedern, welche auf dem Klötzchen *s* verstellbar eingerichtet sind, führen den rectificirten Strom durch das gebogene Messingrohr *t t* in die Endgefäfse *v v*, von wo aus er nun verwendet werden kann.

Der Commutator besteht hier aus vier Stahlscheiben *a b c d* Fig. 8, Taf. III, von denen *a* mit *d* und *b* mit *e* in metallischer Verbindung stehen; getrennt sind beide Systeme im Innern durch die angedeutete Hülse von Buchsbaum *e e*. Jede Scheibe hat 3 Ausschnitte *a*, Fig. 9, und bei zwei neben einander liegenden Scheiben liegt stets ein Ausschnitt neben einem vollen Segment. Die auf dem oben erwähnten Klötzchen hier *c* Fig. 9 angebrachten geschlitzten Federn *b b* lassen sich in dem Messingklötzchen *f* vor- und rückwärts stellen, und mittelst der Schraube *d* mehr oder weniger an die Stahlscheiben andrücken.

Die Ausschnitte der Stahlscheiben habe ich früher mit verschiedenen Materialien ausgefüllt, bin aber davon zurückgekommen und lasse sie jetzt ganz leer, weil ich kein Material dauerhaft genug finden konnte, und die Einrichtung dadurch nur complicirter ausfällt.

Mit der ersten im August v. J. nach diesem Princip von mir construirten und ausgeführten Maschine, deren Magnete um *eine* Lamelle kleiner waren, als die der hier gezeichneten, sind durch Herrn Professor Wilhelm Weber auf dem hiesigen physikalischen Cabinet einige directe Strommessungen vorgenommen worden, deren Resultate im nächsten Aufsatz folgen werden.

Mit der zweiten im Monat December gefertigten Maschine konnten, der Ungeduld des Bestellers wegen, leider keine wirkliche Strommessungen vorgenommen werden, jedoch kann ich aus den äufsern Erscheinungen vergleichsweise schliefsen, dafs sie wenigstens um $\frac{2}{7}$ mehr leistet, als die erste Maschine. Dieser Ueberschufs kommt daher, weil ich die Lamellenzahl bei der letztern um *eine* vermehrt und sonst auch einige Abänderungen in der Dimension der Eisenkerne und dem Durchmesser der Drähte vorgenommen hatte.

Von den Experimenten, welche ich mit dieser Maschine angestellt habe, erwähne ich folgende:

1) Die Funken, welche man bei der Verbindung No. 1 am Commutator wahrnimmt, geben einen stark knallenden Ton, und werfen dabei in aufserordentlich reichlichen Strahlen verbrennende Stahltheilchen nach allen Richtungen und auf grofse Entfernung von sich. Wenn man statt der etwas starken Feder, welche das Klötzchen *s* trägt, eine vorn recht schwach gefeilte Uhrfeder mit etwas Oel benetzt und auf die richtige Stelle des Commutators hält, so erreichen viele der ausfahrenden Strahlen eine Länge von 8 bis 10 Zoll.

2) Ein Papierspahn mit Terpentinöl oder dem ordinairsten Spiritus getränkt, entzündet sich, an die Funken gehalten, augenblicklich.

3) Ein Platindraht von $\frac{1}{4}$ Millim. Stärke und 12 Millim. Länge kommt bis zur höchsten Weifsglühhitze.

4) Ein elektromagnetisches Hufeisen von 120 Millim. Schenkellänge und 10 Millim. Stärke des Eisens, welches vier Reihen von Umwindungen trägt, hält ein Gewicht von 10 Pfund schon dann, wenn man die Maschine im langsamsten Tempo umdreht; bei schnelleren Umdrehungen trägt dasselbe Hufeisen 18 Pfund.

5) Mit der Verbindung No. 4 zersetzte ich in einem Apparate, dessen Platinelektroden nur 100 Quadratmillim. Oberfläche haben, also hier viel gröfser seyn könnten, Wasser, und erhielt in 110 Secunden 1 Kubikzoll Knallgas.

6) Gut gebrannte Lindenkohle kam bis zu $2\frac{1}{2}$ Millim. Durchmesser zum Glühen, und gab beim Verbrennen ein dem Auge unerträgliches Licht, welches ein Zimmer von 800 Kubikellen vollkommen erleuchtete.

Die Funken, welche durch die lange Verbindung No. 4. erzeugt werden, werfen nur wenige Strahlen um sich, haben aber dafür ein so hellglänzendes Licht, dafs man bei dessen Beleuchtung das feinste Geschriebene bequem lesen kann. Hoffentlich ist die Gränze hiermit noch lange nicht erreicht, und es dürfte eine Vermehrung und Vergröfserung der Stahlmagnete wohl ein sicher vorherzubestimmendes, sich stets gleichbleibendes, günstiges Resultat erwarten lassen.

II. *Das Maafs der Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen; von W. Weber.*

Es wird nicht ohne Interesse seyn, von den Wirkungen der im vorhergehenden Aufsatze beschriebenen magneto-elektrischen Maschine einige Maafsbestimmungen zu geben, zu dem Zwecke einer Vergleichung derselben mit anderen Maschinen und anderen Quellen des Galvanismus zum Grunde gelegt zu werden.

Da es sich hierbei um Ströme von bedeutender Stärke handelt, so kann die bisher meist nur zu Messung *magnetischer* Wirkungen gebrauchte, von Gaufs angegebene Messungsmethode in Anwendung gebracht werden, welche gewöhnlich unter dem Namen der *Ablenkungsversuche* beschrieben wird.

Es ist diese auf Messung galvanischer Ströme angewendete Methode schon im L. Bande dieser Annalen von mir erörtert und Seite 29 gesagt worden: »Die Methode das *Moment eines Stabmagnets* nach absolutem Maafse zu messen, würde sich unmittelbar auf die Messung des *Moments einer geschlossenen galvanischen Kette* anwenden lassen, wenn diese ganze Kette keinen gröfseren Raum als jener Magnet einnähme, und dabei auf gleicher Entfernung eine eben so grofse Ablenkung der Nadel hervorbrächte.«

Ich bemerke nun zunächst, dafs diese beiden Bedingungen wirklich zugleich erfüllt werden können, wenn man über einen *starken* Strom in einem *langen Drahte* frei verfügen kann, was bei unserer magneto-elektrischen Maschine der Fall ist.

Es wurde nämlich aus einem etwa $\frac{2}{3}$ Millim. dicken, 370 Berliner Ellen langen übersponnenen Kupferdrahte eine Rolle von etwa 120 Millim. Durchmesser gebildet

und der Strom der Maschine durch dieselbe geleitet. Ihre Wirkung war dann, wie die eines starken Magnets, in der Ferne noch so grofs, dafs die dadurch hervorgebrachte Ablenkung eines Magnetometers, mit Hülfe von Spiegel und Fernrohr, sich genau messen liefs. Es liefsen sich also damit ähnliche Ablenkungsversuche machen, wie mit einem Magnetstabe bei der Messung der Intensität des horizontalen Theiles der erdmagnetischen Kraft nach absolutem Maafse nach der von Gaufs gegebenen Vorschrift ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde nun ein kleines (Reise-) Magnetometer gebraucht, dessen Nadel 150 Millim. lang und mit dem Spiegel versehen war. Die Mitte der Drahtrolle wurde von der Mitte jener Nadel 816 Millim., und zwar in der Richtung senkrecht auf den magnetischen Meridian, zuerst nach *Osten*, sodann nach *Westen*, entfernt. Die Drahtrolle wurde dabei in eine solche Lage gebracht, dafs ihre verlängerte Axe die Nadel halbirte, d. i. so, dafs die Lage der *Ablenkungsrolle* ganz der Lage des *Ablenkungsstabes* entsprach.

Hierauf wurde der Stand des Magnetometers beobachtet, und diese Beobachtung wiederholt, nachdem der Strom in der Rolle umgekehrt worden war, was der Verwechslung der Pole des Ablenkungsstabes entspricht. Aus der Differenz dieser beiden beobachteten Magnetometerstände und derjenigen, welche sich ergab, wenn die Ablenkungsrolle von ihrer *östlichen* Lage in die *westliche* versetzt war, wurde das *Mittel* erhalten:

$$= 89{,}15 \text{ Skalentheile},$$

wo der Bogenwerth jedes Skalentheils in Theilen des Halbmessers ausgedrückt

$$= \frac{1}{1990}$$

war.

I. Bestimmung des Widerstandes des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts.

Die angegebene Methode der Messung wurde nun benutzt, um *zuerst* den Widerstand des Drahts, welcher um die Inductionsrollen der Maschine gewunden war, zu bestimmen. Es war dazu nur nöthig, die vorige Messung zu wiederholen, nachdem noch ein längerer Draht in die Kette eingeschaltet worden war, und zwar in solcher Lage und Entfernung, dafs er auf den Stand des Magnetometers keinen Einfluſs hatte. Es wurde dazu ein 1664 Berliner Ellen langer Kupferdraht von derselben Sorte, wie derjenige, woraus die Ablenkungsrolle bestand, genommen, und es ergab sich damit im Mittel die Differenz der Magnetometerstände

$$= 58{,}868 \text{ Skalentheile.}$$

Wendet man nun hierauf die Ohmschen Gesetze an, bezeichnet mit A die galvanomotorische Kraft, mit R die in Berliner Ellen ausgedrückte Länge eines Drahtes von gleicher Art, wie zur Ablenkungsrolle, dessen Widerstand dem Widerstande des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts gleich ist, und bemerkt man dabei, dafs die Verbindungsdrähte der Maschine mit der Ablenkungsrolle 15 Berliner Ellen der angegebenen Drahtsorte aequivalent waren, so ergeben sich aus obigem Versuche folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{A}{R+15+370} = 89{,}15,$$

$$\frac{A}{R+15+370+1664} = 58{,}868,$$

woraus $A = 288380$ und $R = 2850$ folgt, d. h. der Widerstand des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts war dem Widerstande von 2850 Berliner Ellen Draht von der Sorte, welcher zur Ablenkungsrolle gebraucht wurde, gleich.

Hierbei ist zu erwähnen, dafs diese um sechs Inductionsrollen gewundenen Drähte auch so combinirt wer-

den können, dafs sie einen sechsmal kürzeren Drabt von sechsfachem Querschnitt bilden, ihr Widerstand also sechsunddreifsigmal kleiner ist. Wird dieser Widerstand mit R' bezeichnet, so ist $R' = 79\frac{1}{6}$ Berliner Ellen.

II. Abhängigkeit der Stromstärke von der Schnelligkeit des Wechsels.

Unter *Wechsel* wird der Uebergang der Inductionsrollen von einem Pole zum entgegengesetzten bei der Drehung der Maschine verstanden. Bei jeder Umdrehung der Stöhrerschen Maschine findet also ein sechsmaliger Wechsel statt.

Bei den bisherigen Versuchen war die Maschine immer gleichförmig so gedreht worden, dafs 27,9 Wechsel in 1 Secunde stattfanden. Es wurden nun dieselben Versuche wiederholt, *zuerst* bei 33,48 Wechseln in 1 Secunde, *sodann* bei 44,64 Wechseln in 1 Secunde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Zahl der Wechsel.	Mittlere Differenz der beobachteten Magnetometerstände.
27,90	89,150
33,48	95,263
44,64	101,646

Es wäre interessant gewesen, diese Versuche noch weiter fortzusetzen und die Zahl der Wechsel in 1 Secunde noch bedeutend zu vermehren, um zu sehen, ob die Stromstärke bei immer zunehmender Geschwindigkeit ein Maximum erreiche, und sodann wieder abnehme, was aus dem vorliegenden Versuche nicht erkenntlich ist: es liefs sich aber diefs nicht mit der Regelmäfsigkeit und so lange Zeit, als es zur Ausführung der Messungen nothwendig war, bewerkstelligen.

Wenn das Eisen in den Inductionsrollen vollkom-

men weich wäre, so dafs zur Herstellung des magnetischen Gleichgewichts keine merkliche Zeit erfordert würde, so würde die Stromstärke mit der Zahl der Wechsel proportional seyn, d. i.

$$g = an,$$

wenn g die Stromstärke, n die Zahl der Wechsel in 1 Secunde und a eine Constante bezeichnet. Die Coercitivkraft des Eisens, welche desto gröfseren Einfluſs gewinnt, je gröfser die Zahl der Wechsel ist, macht, dafs dieses nicht der Fall ist.

Vorausgesetzt nun, dafs mit Beschleunigung der Wechsel die Stromstärke ein Maximum erreicht und von da an wieder abnimmt, läfst sich die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zahl der Wechsel durch folgende Gleichung darstellen:

$$g = \frac{an}{1 + bn + cnn},$$

wo a, b und c drei aus den Versuchen zu bestimmende Constante sind, deren Werthe sich aus obigen Versuchen ergeben:

$$a = 5{,}74435$$
$$b = 0{,}019393$$
$$c = 0{,}0003297.$$

Für 18,2 Wechsel in 1 Secunde würde sich hieraus die Stromstärke, nach Skalentheilen gemessen, $= 71{,}5$ ergeben. Das Strommaximum findet hiernach für $n = 55$ statt, und ist $= 103{,}1$.

III. Maafs der Wirksamkeit der Maschine.

Die Magneto-elektrische Maschine bringt einen Strom hervor, dessen Stärke für gewisse Schnelligkeiten der Wechsel in gegebenen Leitungsdräthen durch obige Versuche näher bestimmt worden ist. Die Wirkungen, welche dadurch hervorgebracht werden können, hängen aber nicht allein von der Stromstärke, sondern auch von der Drahtlänge ab, welche zur Ablenkungsrolle oder zu dem

Multiplicator verwendet werden kann, durch welchen der Strom z. B. auf eine Magnetnadel, oder auf ein Stück weiches Eisen wirkt. Die *Wirksamkeit der Maschine* ist daher mit demselben Rechte nach dieser *Drahtlänge*, wie nach jener *Stromstärke* abzuschätzen, und kann folglich durch das *Product beider* gemessen werden. Nach Verschiedenheit der Umstände erhält dieses Product verschiedene Werthe, unter denen eines ein *Maximum* ist. Dieses letztere soll vorzugsweise zum *Maafs der Wirksamkeit der Maschine* genommen werden.

Jenes Product ist ein Maximum, wenn erstens der ganze Leitungsdraht aufserhalb der Maschine zum wirkenden Multiplicator oder zur Ablenkungsrolle verwendet wird; zweitens der Widerstand in dem äufseren Leitungsdrahte dem Widerstande des Drahtes in der Maschine gleich ist. Bei Stöhrer's Maschine findet diefs statt, wenn der äufsere Draht (von der Sorte der Ablenkungsrolle) 2850 Berliner Ellen lang ist, wo dann die Stromstärke nach dem Ohmschen Gesetze

$$=\frac{A}{2\cdot 2850}$$

seyn würde. Da A aus obigen Versuchen gefunden worden ist:

$$A=288380,$$

so ergiebt sich jene Stromstärke hieraus:

$$\frac{A}{2\cdot 2850}=50{,}6.$$

Wird diese mit der Drahtlänge $=2850$ multiplicirt, so erhält man das Maafs der Wirksamkeit

$$=\tfrac{1}{2}A=144190.$$

Diese Bestimmung gilt für 27,9 Wechsel in 1 Secunde. Für 18,2 Wechsel in 1 Secunde, wo

$$\frac{A}{2850+15+370}=71{,}5$$

gewesen seyn würde, also

$$A=231300,$$

ergiebt sich die Stromstärke in einem 2850 Ellen langen *äufsern* Leitungsdrahte

$$\frac{A}{2 \cdot 2850} = 40{,}58,$$

und durch Multiplication mit der Drahtlänge $=2850$ das Maafs der Wirksamkeit der Maschine

$$\tfrac{1}{2} A = 115650.$$

IV. Vergleichung der Wirksamkeit der Maschine bei verschiedener Combination der Drähte.

Es ist schon erwähnt worden, dafs die Drähte der Inductionsrollen in der Maschine auch so verbunden werden können, dafs sie einen sechsmal kürzeren Draht von sechsfachem Querschnitte darstellen, dessen Widerstand sechsunddreifsigmal kleiner $=79\frac{1}{6}$ Berliner Ellen ist.

Bei dieser zweiten Combination der Drähte wurden nun ähnliche Versuche wie bei der ersten ausgeführt, und es ergaben sich daraus für 27,9 Wechsel in 1 Secunde folgende Gleichungen:

$$\frac{A}{79\frac{1}{6} + 15 + 370} = 78{,}479,$$

$$\frac{A}{79\frac{1}{6} + 15 + 370 + 834} = 26{,}625,$$

woraus der Werth von A im Mittel gefunden wird:

$$A = 35500,$$

folglich das Maafs der Wirksamkeit der Maschine bei dieser zweiten Combination der Drähte

$$= \tfrac{1}{2} A = 17750.$$

Wollte man nun auf diese Angaben eine Vergleichung der Wirksamkeit der Maschine bei diesen verschiedenen Combinationen der Inductionsrollen begründen, so müfste man zuvor die Leitungsdrähte, durch welche die Maschine wirkt, auf aequivalente Drähte von *gleicher Masse* reduciren.

Nun ist ein $79\frac{1}{6}$ Ellen langer Draht mit einem Drahte von sechsfacher Länge und sechsfachem Querschnitt aequi-

valent, und dieser würde gleiche Masse haben, wie der 2850 Ellen lange Draht, welcher im ersteren Falle als Schliefsungsdraht angenommen worden ist. Durch Substitution dieses aequivalenten Drahts erhält man aber einen sechsmal gröfseren Werth als Maafs der Wirksamkeit der Maschine, nämlich

106500,

welcher nun vergleichbar ist mit dem für die erste Combination der Drähte erhaltenen Resultate

144190.

Man sieht daraus, dafs die Wirksamkeit der Maschine bei 27,9 Wechseln in 1 Secunde nach der ersten Combination der Drähte beträchtlich gröfser, als nach der zweiten ist.

In der That wäre eine Gleichheit der Wirksamkeit in beiden Fällen nur dann zu erwarten, wenn die Induction in allen sechs Inductionsrollen gleichzeitig als ganz gleich vorausgesetzt werden dürfte; wenn dieſs nicht der Fall ist, so mufs die Wirksamkeit bei der zweiten Combinationsweise nothwendig geschwächt werden.

V. Vergleichung der Wirksamkeit der Stöhrerschen Maschine mit einer Maschine von Oertling.

Das physikalische Institut in Leipzig besitzt eine vortrefflich construirte magneto-elektrische Maschine von Oertling in Berlin. Es schien nun interessant, die Wirksamkeit auch dieser Maschine auf dieselbe Weise, wie die der Stöhrerschen, zu bestimmen. In dieser Absicht sind mit der Oertlingschen Maschine ähnliche Versuche, wie die oben beschriebenen, gemacht worden, aus denen sich den Ohmschen Gesetzen gemäfs folgende Gleichungen ergeben haben:

$$\frac{A}{R+15+370} = 24{,}425,$$

$$\frac{A}{R+15+370+834} = 9{,}982,$$

woraus

$$A = 14079$$
$$R = 191{,}4$$

folglich die Stromstärke in einem 191,4 Berliner Ellen langen Schliefsungsdrahte von der mehrmals bezeichneten Sorte

$$= \frac{14079}{2 \cdot 191{,}4} = 36{,}8.$$

Würde man nun bei dieser Maschine einen 191,4 Berliner Ellen langen Kupferdraht von der früher bezeichneten Sorte zum Schliefsungsdraht gebrauchen, so würde derselbe eine 14,89mal geringere Masse, als der 2850 Berliner Ellen lange Schliefsungsdraht der Stöhrerschen Maschine besitzen. Um beide Schliefsungsdrähte auf gleiche Massen zu reduciren, können wir statt des ersteren einen aequivalenten Draht von 3,859facher Länge und 3,859fachem Querschnitt einführen, der mit dem von 2850 Ellen Länge gleiche Masse hat. Das Maafs für die Wirksamkeit der Oertlingschen Maschine ergiebt sich dann

$$= 3{,}859 \cdot \tfrac{1}{7} \cdot A = 27165.$$

Dieses Resultat, welches für 18,2 Wechseln in 1 Secunde gilt, ist also vergleichbar mit dem oben bei gleichem Wechsel für die Stöhrersche Maschine erhaltenen Resultate

$$= 115650.$$

Hierbei ist aber zu beachten, dafs die Stöhrersche Maschine als ein Complex *dreier* Oertlingschen Maschinen zu betrachten ist, weil sie sechs Inductionsrollen mit drei Hufeisenmagneten umfafst, so dafs ein Wechsel von sechs Inductionsrollen immer zugleich stattfindet, während die Oertlingsche Maschine nur zwei Inductionsrollen mit einem Hufeisenmagnet enthält, so dafs zugleich immer nur ein Wechsel von zwei Inductionsrollen zugleich eintritt. Hiernach erhält man also das Verhältnifs der Wirksamkeit einer gleichen Zahl von Elementen in beiden Maschinen

$$27164 : \frac{115650}{3} = 1 : 1{,}42.$$

Also auch dann, wenn man die Maschine in ihren einzelnen Elementen betrachtet, bleibt der Stöhrerschen Maschine ein erheblicher Vorzug. Der Grund hiervon lag in dem Mangel des Commutators bei der Oertlingschen Maschine. Es war hier nämlich zu obigen Versuchen statt der Commutation blos die Einrichtung getroffen, dafs die Kette einen Wechsel um den andern ganz gelöst wurde, woraus folgt, dafs nur der halbe Strom erhalten wird, wie bei Anwendung eines Commutators. Das Verhältnifs gleicher Zahl von Elementen in Oertlings und Stöhrers Maschine würde sich also, wenn beide gleiche Commutatoren hätten, wie 1:0,71 ergeben haben. Ein solches Resultat war aber zu erwarten, weil der Magnet der Oertlingschen Maschine bedeutend gröfser ist, als der Magnet in der Stöhrerschen Maschine.

VI. Die Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen nach absolutem Maafse,

Aus dem Vorhergehenden läfst sich entnehmen, dafs zur Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Maschinen nöthig ist:

1) *Gleiche Geschwindigkeit des Wechsels* zum Grunde zu legen;
2) die Wirksamkeit nach dem *Producte der Stromstärke in die Länge des disponiblen Schliefsungsdrahtes* zu beurtheilen;
3) den disponiblen Schliefsungsdraht bei jeder Maschine dabei so abzumessen, dafs *die Hälfte des Gesammtwiderstandes in der Kette* auf ihn kommt;
4) endlich nach den Gesetzen aequivalenter Leitungsdrähte die disponiblen Schliefsungsdrähte der verschiedenen Maschinen auf *gleiche Massen von gleichem Metall* zu reduciren.

Die Vergleichung der Wirksamkeit solcher Maschinen läfst sich endlich noch auf die mit andern Stromquellen ausdehnen, wobei es jedoch von Belang seyn

würde, wenn man entweder das Maximum der Stromstärke, welches durch Beschleunigung des Wechsels erreichbar wäre, wenn ein solches existirte, oder wenn kein solches stattfände, die Gränze zum Grunde legen könnte, welcher die Stromstärke mit zunehmender Schnelligkeit des Wechsels sich näherte.

Allen diesen Bestimmungen über die Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen kann endlich aber ein noch höherer Werth, als diese Vergleichungen haben, ertheilt werden, wenn man sie auf absolutes Maafs reducirt, wodurch sie unabhängig von den Instrumenten werden, welche man benutzt hat, und von Ort und Zeit, wo die Versuche gemacht wurden. Methode und Hülfsmittel sind dazu vorhanden.

Denn es kommt dabei hauptsächlich nur auf die Bestimmung der *Stromstärke* nach absolutem Maafse an, die ich schon im LV. Bande dieser Annalen erläutert habe, und die sich auch aus den hier beschriebenen Versuchen leicht ableiten läfst.

Wir setzen, zum Zweck dieser absoluten Bestimmung 1 Wechsel in 1 Secunde voraus.

Die Stromstärke ist dafür in Skalentheilen bestimmt worden

$$= 5{,}74435 \text{ Skalentheile } [1]),$$

welche die *doppelte* durch die Ablenkungsrolle hervorgebrachte Ablenkung der Magnetnadel vom magnetischen Meridian angeben.

Die *einfache* Ablenkung ist also halb so grofs, und läfst sich durch Multiplication mit dem absoluten (in Theilen des Halbmessers ausgedrückten) Bogenwerth eines Skalentheils $= \frac{1}{1990}$ nach absolutem Maafse bestimmen

$$= \frac{5{,}74435}{2 \cdot 1990} = 0{,}0014433.$$

Die auf die Magnetnadel wirkende Kraft, welche diese

1) Hierbei wird von dem Einflusse der Coercitivkraft des Eisens abstrahirt.

Ablenkung der Magnetnadel hervorbrachte, verhält sich nun zur Kraft, mit welcher die Erde auf die Nadel wirkt, wie dieser Bruch zur Einheit, oder jene Kraft kann ausgedrückt werden durch

$$0{,}0014433 \cdot T,$$

wo T den Erdmagnetismus bezeichnet.

Der Erdmagnetismus, nach absolutem Maafse bestimmt, war nun für Leipzig durch besondere Versuche gefunden worden:

$$T = 1{,}82.$$

Jene Kraft wird also nach absolutem Maafs gefunden:

$$= 0{,}0014433 \cdot 1{,}82 = 0{,}0026268.$$

Diese Kraft war nun von der Ablenkungsrolle aus der Entfernung von 816 Millim. auf die Magnetnadel ausgeübt worden. Wir können leicht den Magnetismus M eines Ablenkungsstabes nach absolutem Maafs bestimmen; der, an die Stelle und in die der *Ablenkungsrolle* entsprechende Lage gebracht, die nämliche Kraft auf die Magnetnadel ausgeübt haben würde, nämlich nach der bekannten Gleichung (wenn wir das Glied vernachlässigen, in dessen Nenner die fünfte Potenz der Entfernung steht):

$$tang\, v = \frac{2M}{T} \cdot \frac{1}{R^3},$$

wo in unserm Falle

$$T.tang\, v = 0{,}0026268$$
$$R = 816$$

zu setzen ist, folglich

$$M = 713630.$$

Die Stromstärke nach absolutem Maafse nach der in diesen Annalen Bd. LV, S. 31 gegebenen Bestimmung wird nun aus diesem Werthe von M gefunden, wenn man ihn mit derjenigen Fläche S dividirt, welche von dem Drahte der Ablenkungsrolle umwunden wird.

Aus der Zahl der Umwindungen und deren Durchmesser ist diese Fläche in Quadratmillimetern, welche

nach den von Gaufs gewählten Grundmaafsen als Flächenmaafs zu betrachten sind, berechnet worden:

$$S=8313440,$$

woraus sich also die Stromstärke nach absolutem Maafse ergiebt:

$$\frac{713630}{8313440}=0{,}08584.$$

Ueber diesen Strom disponirt man nach den oben gegebenen Bestimmungen in einem Drahte von 2850 Berliner Ellen $=1788600$ Millim. Länge, dessen Masse

5825800 Milligr.

betrug. Zur absoluten Bestimmung ist nun statt dessen ein aequivalenter Draht von der Masseneinheit, d. i. ein Milligramm, zu setzen. Ein solcher Draht mufs $\sqrt{5825800}=2413{,}7$mal kürzer seyn und 1413,7mal kleineren Querschnitt haben, d. i. er wird

$$\frac{1788600}{2413{,}7}=741 \text{ Millim.}$$

lang seyn.

Hieraus wird nun endlich die Wirksamkeit der Maschine auf absolute Maafse (auf 1 Wechsel in 1 Secunde und auf 1 Milligr. Masse des disponiblen Schliefsungsdrahtes) reducirt erhalten, wenn man diese Länge von 741 Millim. mit der Stromstärke 0,08584 multiplicirt

$=63{,}6.$

Für n Wechsel in 1 Secunde und für m Milligr. Masse des disponiblen Schliefsungsdrahtes erhält man im Allgemeinen hieraus die Wirksamkeit nach absolutem Maafse

$$=63{,}6\cdot\frac{n\cdot\sqrt{m}}{1+0{,}019393\cdot n+0{,}0003297\cdot nn},$$

wobei immer vorausgesetzt wird, dafs der Widerstand des disponiblen Schliefsungsdrathes die Hälfte des Gesammtwiderstandes in der Kette betrage; für ein gegebenes m wird dieser Werth ein Maximum für $n=55$. Obiger Ausdruck erhält dann den Werth

$$63{,}6\cdot\frac{55\cdot\sqrt{m}}{2+0{,}019393\cdot 55}=1141{,}7\cdot\sqrt{m}.$$

Um diese gröfste Wirksamkeit, deren unsere magneto-elektrische Maschine fähig ist, mit der Wirksamkeit anderer Quellen des Galvanismus zu vergleichen, wollen wir beispielsweise die *Kohlenzinkkette* von Bunsen wählen, über welche Hr. Dr. Casselmann in Marburg, unter Bunsen's Leitung, eine sehr interessante Schrift herausgegeben hat:

»Ueber die galvanische Kohlenzinkkette und einige mit derselben angestellte Beobachtungen. Marburg, 1843.«

Aus den in der zu S. 37 dieser Schrift gehörigen Tafel mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich (wenn man den ersten sehr abweichenden Versuch ausscheidet) für die Stromstärke *nach absolutem Maafse*, der Ausdruck

$$\frac{600000}{3387+r},$$

folglich für $r=3387$

$$=88{,}575.$$

Diese Stromstärke wirkt dabei in einem 3387 Millim. langen Drahte *von* 1 *Quadratmillim. Querschnitt*, dessen Masse

$$=3387\cdot 8{,}878 \text{ Milligr.}$$

betrug, d. h.

$$m=30068.$$

Hiernach ist das Maafs der Wirksamkeit eines solchen Bechers

$$=\frac{88{,}575\cdot 3387}{\sqrt{30068}}\cdot\sqrt{m}=1730\cdot\sqrt{m}.$$

Hieraus ergiebt sich also, dafs die Stöhrersche Maschine bei 55 Wechseln in 1 Secunde einem Bunsenschen Becher an Wirksamkeit nur etwa um ein Drittel nachsteht: ein Resultat, was die Erwartungen, die man von solchen magneto-elektrischen Maschinen gehegt hat, fast zu übertreffen scheint.

Diese Maschinen werden ohne Zweifel mit der Zeit eine noch gröfsere praktische Wichtigkeit erlangen. Denn *wenn* auch vor der Hand noch ihre Wirksamkeit von vie-

len andern galvanischen Apparaten übertroffen wird, und auch nicht zu erwarten steht, dafs durch bessere Construction so viel erreicht werde, wie mit hydrogalvanischen Ketten, so haben sie doch darin einen grofsen praktischen Vorzug vor letzteren, dafs sie unveränderlich und unabhängig von allen chemischen Processen sind. Sie gewähren für alle Zwecke, zu welchen ihre Kraft genügt, die gröfste Bequemlichkeit im Gebrauche, weil sie ohne Vorbereitung jederzeit fertig und anwendbar sind, sobald nur ein Rad oder eine Kurbel gedreht wird. Der praktische Gebrauch der Maschine wird mit ihren Leistungen sich schnell erweitern. Es ist daher wichtig, dafs jede Verbesserung geprüft und das Wachsthum der Leistungen Schritt für Schritt verfolgt werde.

Dazu führen solche Bestimmungen über ihre Wirksamkeit, wie hier eine solche beispielsweise gegeben worden ist.

Es wäre zu wünschen, dafs solche Bestimmungen häufiger gemacht würden; durch dieselben kann der Wetteifer unter den Künstlern belebt und in der Folge die beste Einsicht über die allmälige Vervollkommnung der Maschine gewonnen werden.

Aus dem gegebenen Beispiele geht übrigens hervor, dafs solche Bestimmungen weder grofse Hülfsmittel, noch viele Arbeit fordern; alle dazu nöthigen Versuche lassen sich mit vorbereitetem Apparate in einer Stunde bequem ausführen.

Auch zur Verständigung zwischen Bestellern und Verfertigern solcher Maschinen sind solche Bestimmungen ein wesentliches Bedürfnifs, und können keinesweges durch die bei aller Weitläufigkeit doch stets unvollständigen Beschreibungen der mit solchen Maschinen hervorgebrachten Wirkungen ersetzt werden. Wie die Besteller und Verfertiger von Dampfmaschinen über die Zahl der Pferdekräfte, womit sie arbeiten sollen, übereinkommen: auf ähnliche Weise sollte bei Bestellung magneto-elektrischer

Maschinen verfahren werden, indem nach den gegebenen Vorschriften die Leistungen der Maschinen vorausbestimmt und nachher erprobt würden.

Schliefslich will ich noch eine Bemerkung über die gröfste *magnetische Wirksamkeit* der Maschine beifügen. Der Schliefsungsdraht der Maschine besitzt bekanntlich *magnetische Kräfte,* die nicht blos von der *Stromstärke* und *Drahtlänge,* sondern auch von der *Form des Drahtes* abhängen. Nach Verschiedenheit der Form, welche dem Drahte gegeben wird, kommt ihm ein verschiedenes *magnetisches Moment* (der Definition gemäfs, welche davon in der Lehre vom Magnetismus gegeben wird) zu. Für eine bestimmte Form des Drahtes wird dieses Moment ein Maximum, und diese Form ist die *Kreisform.*

Setzen wir diese Kreisform voraus, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dafs, wenn wir zum Schliefsungsdrahte successive verschiedene *aequivalente Drähte von demselben Metalle* (Kupfer) nehmen, d. h. Drähte, deren Längen und Querschnitte in dem nämlichen Verhältnisse stehen, die also ihrer *Masse* nach verschieden sind, ihre *magnetische Momente ihren Massen direct proportional* sind. Man kann dieses Verhältnifs benutzen zur Vergleichung dieser Schliefsungsdrähte mit Stahlmagneten.

Dasselbe Gesetz findet nämlich auch auf Stahl Anwendung, bei gleicher Beschaffenheit des Stahles, ähnlicher Form und beim Maximum der Magnetisirung; und es hat sich bei günstiger Form das *magnetische Moment für die Masseneinheit,* d. i. für 1 Milligrm. Stahl ungefähr

$$= 400 \text{ Einheiten}$$

nach absolutem Maafse ergeben.

Für die Masseneinheit, d. i. für 1 Milligrm. Kupfer, unserer aequivalenten Schliefsungsdrähte ergiebt sich nun nach obigen Versuchen noch ein viel gröfseres magnetisches Moment (vorausgesetzt, dafs 55 Wechsel in 1 Secunde stattfinden, und dafs der Widerstand unserer aequi-

valenten Schliefsungsdrähte dem Widerstande der Inductorrollen gleich ist), nämlich

$$= 67326 \text{ Einheiten}$$

nach absolutem Maafse. Man findet dieses leicht, wenn man beachtet, dafs dieses magnetische Moment eines Kreisstromes erhalten wird, wenn man die *Kreisfläche s* mit der *Stromstärke g* multiplicirt. Nun haben wir oben die Länge eines solchen aequivalenten Leitungsdrahtes von 1 Milligrm. Masse

$$= 741 \text{ Millim.}$$

gefunden; folglich ergiebt sich die Fläche s eines Kreises, dessen Umfang 741 Millim. beträgt,

$$s = \frac{741^2}{4\pi}.$$

Ferner war für diesen Draht das Maafs der Wirksamkeit der Maschine

$$= 741\,g = 1141{,}7.$$

Aus diesen beiden Bestimmungen erhält man also:

$$gs = 1141{,}7 \cdot \frac{741}{4\pi} = 67326.$$

Ist nun die Masse eines aequivalenten Drahtes $= m$ Milligramm, so ist seine Länge, und folglich auch sein Querschnitt, $\sqrt{m}$mal gröfser, während g unverändert bleibt. Wird aber die Länge des Drahtes oder der Umfang des Kreises $\sqrt{m}$mal gröfser, so wird die Kreisfläche $m$mal gröfser, folglich das *magnetische Moment*

$$= gs = 67326 \cdot m,$$

d. h. *die magnetischen Momente* verhalten sich *den Massen der Drähte proportional*, wie oben angegeben worden ist.

III. *Ueber die Gesetze der Elektromagnete; von M. Jacobi und E. Lenz.*

(Schlufs von S. 281.)

Tabelle XX.

Länge der Stange $=3'$. Anzahl der elektromagnetischen Windungen $=450$. Berechnung nach der Formel $\alpha' = arc.sin(\varepsilon = 0{,}37415 - 0{,}000230\,\gamma^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $=\gamma$ in $\frac{1}{24}'$.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $=\frac{1}{2}\alpha$.			$sin\frac{1}{2}\alpha = \varepsilon$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin\,\varepsilon$.	Differenz $=\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden.	Beobachtet.	Berechnet.		
0	21° 45′,75	21° 24′	21° 35′	0,36785	(0,37415)	21° 58′	— 23′
1	—	—	—	—	0,37392	—	—
3	21 34′,5	21 27′	21 31′	0,36677	0,37208	21 51′	— 20′
5	—	—	—	—	0,36841	—	—
7	21 16′,5	21 2′,25	21 9′	0,36081	0,36289	21 17′	— 8′
9	—	—	—	—	0,35553	—	—
11	20 56′,25	19 59′,25	20 28′	0,34966	0,34634	20 16′	+ 12′
13	—	—	—	—	0,33571	—	—
15	19 30′,75	18 48′	19 9′	0,32804	0,32243	18 49′	+ 20′
17	—	—	—	—	0,30772	—	—
19	17 38′,25	16 50′,25	17 14′	0,29626	0,29117	16 56′	+ 18′
21	—	—	—	—	0,27279	—	—
23	15 10′,5	14 36′	14 53′	0,25685	0,25256	14 38′	+ 15′
25	—	—	—	—	0,23050	—	—
27	12 15′,75	11 46′,5	12 1′	0,20820	0,20659	11 56′	+ 5′
29	—	—	—	—	0,18085	—	—
31	8 33′	8 17′,25	8 25′	0,14637	0,15327	8 49′	— 24′
33	—	—	—	—	0,12384	—	—
35	3 33′	—	—	0,06192	0,09258	5 22′	—
					$\Sigma = 4{,}94918$		

Tabelle XXI.

Länge der Stange $=3',5$. Anzahl der elektromagnetischen Windungen $=524$. Berechnung nach der Formel $\alpha' = arc.sin(z = 0{,}43681 - 0{,}000196\,y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $=y$ in $\frac{1}{24}'$.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $=\frac{1}{2}\alpha$.			$\sin\frac{1}{2}\alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin\,z$.	Differenz $=\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden.	Beobachtet.	Berechnet.		
0	25° 46′	25° 47′	25° 46′	0,43471	(0,43681)	25° 54′	— 8′
1	—	—	—	—	0,43662	—	—
3	—	—	—	—	0,43541	—	—
5	25 23′	25 33′	25 28′	0,42999	0,43191	23 35′	— 7′
7	—	—	—	—	0,42722	—	—
9	24 46′	25 4′	24 55′	0,42130	0,42095	24 54′	+ 1′
11	—	—	—	—	0,41312	—	—
13	23 44′	24 12′	23 58′	0,40620	0,40372	23 49′	+ 9′
15	—	—	—	—	0,39475	—	—
17	22 21′	22 43′	22 32′	0,38322	0,38022	22 21′	+ 12′
19	—	—	—	—	0,36612	—	—
21	20 31′	20 55′	20 43′	0,35375	0,35045	20 31′	+ 13′
23	—	—	—	—	0,33322	—	—
25	18 21′	18 57′	18 39′	0,31979	0,31442	18 20′	+ 19′
27	—	—	—	—	0,29412	—	—
29	15 30′	16 23′	15 57′	0,27480	0,27213	15 48′	+ 9′
31	—	—	—	—	0,24863	—	—
33	12 19′	13 14′	12 46′	0,22098	0,22356	12 55′	— 9′
35	—	—	—	—	0,19693	—	—
37	8 35′	9 31′	9 3′	0,15730	0,16874	9 43′	— 40′
39	—	—	—	—	0,13897	—	—
41	3 32′	—	3 32′	0,06163	0,10764	6 11′	—
					$\Sigma = 6{,}75885$		

Tabelle XXII.

Länge der Stange $=4'$. Anzahl der elektromagnetischen Windungen $=596$. Berechnung nach der Formel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin(z = 0{,}53033 - 0{,}000184\,y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitte d. Stange $= y$ in $\frac{1}{24}'$	Halber beobachteter Ablenkungswinkel $= \frac{1}{2}\alpha$.			$sin\frac{1}{2} = \alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = arc.sin\,z$.	Differenz $= \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden	Beobachtet.	Berechnet.		
0	31° 46′,5	31° 49′,5	31° 48′	0,52690	(0,53033)	32° 2′	— 14′
1	—	—	—	—	0,53015	—	—
3	31 45′	31 42	31 44′	0,52596	0,52867	31 55′	— 11′
5	—	—	—	—	0,52572	—	—
7	31 31′,5	31 13′	31 22′	0,52051	0,52130	31 25′	— 3′
9	—	—	—	—	0,51540	—	—
11	30 20′	30 20′	30 20′	0,50503	0,50803	30 32′	— 12′
13	—	—	—	—	0,49918	—	—
15	29 28′	29 14′	29 21′	0,49014	0,48886	29 16′	+ 5′
17	—	—	—	—	0,47706	—	—
19	27 52′	27 56′	27 54′	0,46793	0,46376	27 38′	+ 17′
21	—	—	—	—	0,44905	—	—
23	26 7′	26 3′	26 5′	0,43968	0,43281	25 39′	+ 26′
25	—	—	—	—	0,41513	—	—
27	23 43′	23 47′	23 45′	0,40275	0,39596	23 20′	+ 25′
29	—	—	—	—	0,37532	—	—
31	21 10′	21 9′	21 10′	0,36108	0,35320	20 41′	+ 29′
33	—	—	—	—	0,32961	—	—
35	17 57′	18 3′	18	0,30902	0,30454	17 44′	+ 16′
37	—	—	—	—	0,27800	—	—
39	14 14′	14 26′	14 20′	0,24756	0,24998	14 29′	— 9′
41	—	—	—	—	0,22049	—	—
43	9 42′	9 57′	9 49′,5	0,17078	0,18953	10 56′	−1°6′,5
45	—	—	—	—	0,15799	—	—
47	3 53′,25	4	3 57′	0,06888	0,12317	7 4′	—
					$\Sigma = 9{,}33291$.		

Bei den meisten der vorstehenden Beobachtungsreihen, besonders bei denen mit den Eisencylindern von gröſsern Dimensionen, finden die gröſsten Abweichungen an den Enden derselben statt; auch sind diese Werthe bei der Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate nicht mit hinzugezogen worden. Aber es sind nicht minder, wie schon erwähnt, bei mehreren dieser Individuen sehr beträchtliche Unterschiede vorhanden, zwischen

den in der zweiten und dritten Columne angegebenen Werthen. Hierbei ist indessen beachtungswerth, dafs diese Differenzen, mit sehr wenigen Ausnahmen, immer mit gleichen Zeichen behaftet sind, so dafs die Schenkel, wenn man sie beide auf einer Seite auftrüge, sich nirgends schneiden würden. Dieses spricht dafür, dafs diese Unterschiede nicht von Beobachtungsfehlern herrühren, sondern von einer wirklichen Verschiebung der magnetischen Mitte, deren wahrscheinliche Stelle durch die ebenfalls oben erwähnte dritte Constante gefunden werden könnte. Dafs übrigens bei allen sieben Versuchsreihen die berechneten und die beobachteten Curven sich regelmäfsig in vier Punkten schneiden, wie sich schon aus der regelmäfsig abwechselnden Aufeinanderfolge der Zeichen ergiebt, wollten wir blofs andeuten, weil es scheint, dafs dieses regelmäfsige Verhalten den zufälligen Umständen oder Beobachtungsfehlern nicht allein zugeschrieben werden darf.

38) Wenn die zu jedem Eisencylinder gehörige elektro-magnetische Spirale ihrer ganzen Länge nach mit einer Inductionsspirale bedeckt wird, so erhält man einen Inductionsstrom, welcher der in dem ganzen Eisencylinder zerlegten Quantität des magnetischen Fluidums proportional ist. Zugleich mufs dieser Inductionsstrom der Summe der an den successiven Schichten beobachteten Ströme oder dem Flächeninhalte der ganzen Curve gleich seyn. Eine solche Beobachtungsreihe konnten wir aber erst eine geraume Zeit nach diesen ersten sieben Versuchsreihen anstellen. Es war daher nöthig, die Apparate zu prüfen, weil möglicherweise irgend eine Veränderung in denselben vorgegangen seyn konnte, und einige von den ältern Beobachtungen zu wiederholen, um die folgenden Versuche mit denselben in Relation bringen zu können. Wir wählten hierzu die beiden Eisencylinder von 2′ und von $2\frac{1}{2}'$, und erhielten die folgenden übersichtlich zusammengestellten Resultate.

	Cylinder von 2'.		Cylinder von $2\frac{1}{2}$'.
Stelle der Inductionspirale	0	3	0
die neuen Beobachtungen	11° 30'	11° 15'	15° 49',5
die ältern s. Tab. XVIII u. XIX	12° 1',5	11° 32',6	16° 41'

es ergiebt sich hieraus

$$\frac{sin\ 12^\circ 1',5}{sin\ 11^\circ 30'} = 1{,}045$$

$$\frac{sin\ 11^\circ 3',6}{sin\ 11^\circ 15'} = 1{,}056$$

$$\frac{sin\ 16^\circ 41'}{sin\ 15^\circ 49',5} = 1{,}053$$

im Mittel 1,051.

Mit diesem Factor 1,051 müssen also die nun folgenden Beobachtungen multiplicirt werden, um mit den sieben früheren Beobachtungsreihen verglichen werden zu können. Zu diesen Beobachtungen hatten wir acht Inductionsspiralen, jede von 6'' Länge, anfertigen lassen, die dicht an einander schlossen, wenn die, der Länge des zu untersuchenden Eisenkerns entsprechende Anzahl auf die elektro-magnetische Spirale geschoben wurde. Diese Inductionsspiralen befanden sich, wie wir es auch bei andern Gelegenheiten gethan hatten, immer sämmtliche zugleich in der Inductionskette, um bei allen Versuchen einen constanten Leitungswiderstand zu haben. Besonders angestellte Messungen, wobei der Leitungswiderstand der bei den frühern sieben Versuchsreihen gebrauchten 1zölligen Spirale von 123 Windungen, und die gegenwärtigen acht Spiralen, in Windungen eines hierzu gebrauchten Agometers ausgedrückt wurden, ergaben:

I. für den L. W. der kleinen Spirale incl. Induct.-Multiplicator 14,150 Windungen,

II. für den L. W. der acht Spiralen incl. Induct.-Multiplicator 6,876 Windungen.

Es mufs noch erwähnt werden, dafs bei den frühern *Versuchen* ein Hülfsdraht in die Inductionskette einge-

schaltet worden war, um den Strom der Empfindlichkeit des Multiplicators gemäfs schwächen zu können. Da der L. W. dieses Hülfsdrahts 6,358 Windungen war, so betrug also der Leitungswiderstand der ganzen Inductionskette bei den frühern Versuchen

$$6{,}876 + 6{,}358 = 13{,}234.$$

Bei den gegenwärtigen Versuchen wurde, um diese Regulirung des Inductionsstroms durch Einschaltung bekannter Leitungswiderstände bewirken zu können, das Agometer unmittelbar eingeschaltet.

Zur vollständigen Vergleichung beider Beobachtungsreihen ist endlich auch Rücksicht zu nehmen auf die jedesmalige Anzahl der inducirten Windungen. Man wird bemerkt haben, dafs die in den sechsten Columnen der Tab. XVI bis Tab. XXII enthaltenen Zahlen am Ende summirt worden sind, und kann sich vorstellen, dafs man eben diese Summen erhalten haben würde, wenn die Eisencylinder der ganzen Länge mit solchen 1zölligen Spiralen, jede von 123 Windungen, bedeckt gewesen wären. Die jedesmalige Anzahl der Windungen ist daher $n.123$, wo n die Länge der Cylinder in Zollen ist. In der Tab. XXIII sind alle bei diesen Versuchen vorkommenden Constanten zusammengestellt, und daraus in der sechsten Columne die Coëfficienten berechnet, womit die nachfolgenden Beobachtungen $\sin\frac{1}{2}\beta$-multiplicirt werden müssen, um mit den erwähnten Summen 2Σ der frühern Versuche verglichen werden zu können.

Tabelle XXIII.

Länge der Cylinder in Zollen n.	Anzahl d. Windungen		Leitungswiderstand der Inductionskette.		$\gamma = \frac{1{,}051 . mt}{m' t}$
	bei den früheren Versuchen 123. $n=m$.	bei den gegenwärtigen Versuchen m'.	bei den früheren Versuchen t.	bei den gegenwärtigen Versuchen t'.	
12	1476	194	13,234	14,150	8,5493
18	2214	286	13,234	24,150	14,8477
24	2952	379	13,234	39,150	24,2750
30	3690	471	13,234	39,150	24,3607
36	4428	563	13,234	39,150	24,4557
42	5166	660	13,234	39,150	24,3366
48	5904	759	13,234	39,150	24,1835

Die folgende Tabelle XXIV enthält nun die mit den obigen sieben Eisencylindern in Bezug auf die ganze Quantität des in ihnen zerlegten magnetischen Fluidums angestellten Versuche. In der ersten Columne ist die Länge der Eisencylinder, in der zweiten die Hälfte der beobachteten Winkel, in der dritten der Werth von $\gamma . \sin \frac{1}{2}\beta$, und in der vierten die aus den Tab. XVI bis XXII entnommenen Summen von 2Σ angegeben.

Tabelle XXIV [1]).

Länge der Cylinder in Fufsen.	Beobacht. Winkel von $\frac{1}{2}\beta$.	$\gamma . \sin \frac{1}{2}\beta$.	2Σ.	Corrigirter Werth v. $\gamma . \sin \frac{1}{2}\beta$.	$\frac{\gamma . \sin \frac{1}{2}\beta}{4 l^2}$.
1	4° 22′,5	0,65217	0,66686	0,63932	0,15983
1½	7 8′,25	1,84056	1,83074	1,82234	0,20248
2	8 46′,5	3,69470	3,69168	3,65812	0,22863
2½	14 49′,5	6,23319	6,40294	6,20218	0,24805
3	23 4′,5	9,58518	9,89836	9,58518	0,26625
3½	32 12′	12,96850	13,51770	12,98939	0,26509
4	45 42′	17,30814	18,66582	17,41820	0,27216

1) In Bezug auf die fünfte und sechste Columne der vorstehenden Tabelle s. Art. 40.

Die ziemlich gute Uebereinstimmung der Zahlen in den dritten und vierten Columnen bestätigt also unsere Ansicht, *dafs die Summe der in den einzelnen Schichten beobachteten Magnetismen der ganzen gemessenen Quantität des zerlegten magnetischen Fluidums gleich ist.* Wir müssen überdiefs hierbei bemerken, dafs die Summen Σ nicht aus den wirklich beobachteten Werthen, sondern aus den nach der Form der Parabel berechneten entstanden sind. Eine Uebersicht der graphischen Verzeichnung, Taf. II, zeigt aber sogleich, dafs überall der Flächeninhalt der berechneten Curve gröfser ist, als der Flächeninhalt der beobachteten Curve, die, der Natur der Sache nach, mit unsern jetzigen Beobachtungen besser übereinstimmen müfste. Hiernach würden sich also die Unterschiede der Zahlen der dritten und vierten Columnen noch mehr reduciren.

39) Die Curven, welche wir Taf. II aufgezeichnet haben, repräsentiren nicht die wahre magnetische Vertheilung in den verschiedenen Eisencylindern. Die Ordinaten stellen Flächenräume dar und sind proportional den Curvenabschnitten der *wahren magnetischen Vertheilungscurve*, die begränzt werden: durch ein der Länge der Inductionsspirale entsprechendes Stück der Abscissenaxe, durch die dazu gehörigen Ordinaten und durch das dazwischen liegende Bogenstück. Nennen wir die Ordinaten dieser neuen Curve $z' = \varphi(y)$, und nehmen die Hälfte der Länge unserer Inductionsspirale zur Einheit an, so sind diese Curvenabschnitte, die wir gemessen und in den fünften und sechsten Columnen der obigen Tabellen zusammengestellt haben.

$$\int_{y-1}^{y+1} z'\,dy = z = a - by^2,$$

wo a und b die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Constanten sind. Aus diesem begränzten Integrale läfst sich nun die Form der wahren Vertheilungscurve $z' = \varphi(y)$ ableiten, die, wie wir sehen wer-

den, wieder eine appollonische Parabel ist. In der That setzen wir

$$z' = a' - b' y^2,$$

so ist

$$\int_{y-1}^{y+1} (a' - b' y^2) dy = 2(a' - \tfrac{1}{3} b') - 2 b' y^2 = a - b y^2,$$

woraus sich die neuen Constanten a', b' ergeben

$$a' = \frac{a}{2} + \tfrac{1}{6} b,$$

$$b' = \tfrac{1}{2} b.$$

Wonach also die Gleichung der wahren Vertheilungscurve

$$z' = \frac{a}{2} + \tfrac{1}{6} b - \tfrac{1}{2} b y^2$$

wird. Hieraus erhält man nun den Inhalt des ganzen Parabelabschnittes oder den totalen Magnetismus

$$M = 2 \int_0^{\frac{l}{2}} z' dy = \left(\frac{a}{2} + \tfrac{1}{6} b \right) l - \tfrac{1}{24} b l^3,$$

wo l die Länge der Cylinder in halben Zollen gemessen bedeutet, und wo a und b aus den verschiedenen Versuchstabellen entnommen werden müssen. Die nach dieser Formel ausgeführte Berechnung stimmte, wie natürlich, mit den Summen 2Σ der sechsten Columnen überein, und bot eine gute Controle in dieser Beziehung dar.

40) Wollen wir die Beobachtungen der einzelnen Cylinder unter sich vergleichen, so müssen wir noch eine kleine Correction anbringen. Wir sehen nämlich aus den in den Ueberschriften der Tabellen befindlichen Zahlen, dafs die Anzahl der elektro-magnetischen Windungen nicht genau proportional ist der Länge der Eisencylinder. Wir müssen daher die Coëfficienten a und b noch respective mit

$$\frac{150}{153}, \frac{225}{228}, \frac{300}{303}, \frac{375}{377}, \frac{450}{450}, \frac{525}{524}, \frac{600}{596}$$

multipliciren. Wir erhalten nun nach dieser Correction *folgende* Gleichungen für die wahren Vertheilungscurven:

für 1' Länge $x' = 0{,}03521 - 0{,}000166\,y^2$
- $1\frac{1}{2}$ - $x' = 0{,}06699 - 0{,}000155\,y^2$
- 2 - $x' = 0{,}10350 - 0{,}000142\,y^2$
- $2\frac{1}{2}$ - $x' = 0{,}14387 - 0{,}000126\,y^2$
- 3 - $x' = 0{,}18721 - 0{,}000115\,y^2$
- $3\frac{1}{2}$ - $x' = 0{,}21885 - 0{,}000098\,y^2$
- 4 - $x' = 0{,}26698 - 0{,}000092\,y^2$.

Die in der dritten Columne der XXIV. Tabelle gegebenen Werthe sind nach eben diesen Correctionen berechnet, in der fünften Columne eingetragen, und auf Taf. I Fig. 3 graphisch verzeichnet. Man ersieht daraus, wie es übrigens schon aus den vorstehenden Constanten hervorgeht, dafs wenn die Eisencylinder ihrer ganzen Länge nach mit elektro-magnetischen und Inductionsspiralen bedeckt sind, die Inductionsströme in einem stärkeren Verhältnisse wachsen, als das der Quadrate der Längen, wofür wir die Zahlen in der sechsten Columne der Tabelle XXIV ebenfalls zusammengestellt haben. In der Zeichnung ist die Curve, welche diesen Zahlen entspricht, mit punktirten Linien angegeben. Diese Zahlen repräsentiren gewissermafsen die specifischen Einwirkungen des Eisens für verschiedene Längen, in sofern sie nämlich, unsern früher aufgestellten Gesetzen gemäfs, von der Anzahl der galvanischen und der Inductionswindungen unabhängig gemacht sind. Man ersieht zugleich daraus, dafs die Incremente mit der Länge der Cylinder abnehmen, dafs also irgendwo entweder ein Maximum eintreten mufs, oder dafs diese Incremente selbst sich asymptotisch einer geraden Linie nähern. Diese Gesetze zu ermitteln, oder ganz allgemein, die aus den obigen sieben Beobachtungsreihen entwickelten Constanten als Functionen von der Länge der Eisencylinder auszudrükken, konnte nicht versucht werden, da zu wenig Beobachtungselemente vorliegen, von denen sogar noch vielleicht eines oder das andere, als zu vielen störenden Einflüssen unterworfen, ausgeschlossen werden müfste.

41) Wir geben hier noch eine besondere, bereits viel früher angestellte Versuchsreihe, welche ebenfalls zum Zwecke hatte, den Einfluſs kennen zu lernen, welchen die Länge der Eisencylinder auf die ganze Quantität des in ihnen erregten Magnetismus ausübt. Wir hatten zu diesem Ende eine cylindrische gewalzte Eisenstange in sechs Stücke von $\frac{1}{2}'$, $1'$, $1\frac{1}{2}'$, $2'$, $2\frac{1}{2}'$ und $3'$ Länge zerschneiden lassen, und bedeckten diese dann mit der entsprechenden Anzahl von Inductions- und galvanischen Spiralen. Diese bestanden aus $6''$ langen, der Länge nach aufgeschlitzten Kupferröhren, auf welche zwei Lagen Kupferdraht über einander in respective 88 und 63 Windungen gewickelt waren. Die äuſsere Windungsreihe von 63 Windungen dickern Drahtes wurde mit der Batterie, die innere Windungsreihe von 88 Umgängen mit dem Inductionsmultiplicator verbunden. Sämmtliche sechs Inductionsspiralen befanden sich in der Inductionskette, um bei allen Beobachtungen einen constanten Leitungswiderstand zu haben. Der an der Waage gemessene Strom betrug 600 Milligrm. Die Versuche sind in Tab. XXV zusammengestellt und auf Taf. I Fig. 4 graphisch verzeichnet, wobei die Zahlen der vierten Columne mit punktirten Linien angegeben sind.

Tabelle XXV.

Länge der Eisenstangen in Fuſsen.	Beobachteter Ablenkungswinkel α.	Magnetische Kraft $= sin\frac{1}{2}\alpha$.	Spec. Wirkung des Eisens $\frac{sin\frac{1}{2}\alpha}{4l^2}$.
$\frac{1}{2}$	1° 15′	0,01091	0,01091
1	5 43′,5	0,05001	0,01250
$1\frac{1}{2}$	14 43′,5	0,12813	0,01424
2	28 55′,5	0,24973	0,01561
$2\frac{1}{2}$	44 54′	0,38188	0,01528
3	82 10′,5	0,65720	0,01826

Auch bei diesen Versuchen sieht man, dafs die Zahlen der vierten Columne immer zunehmen, dafs aber, wie es scheint, auch hier eine Verminderung der Incremente stattfindet. Die graphisch dargestellte Linie weicht übrigens, mit Ausnahme der Beobachtung mit der $2\frac{1}{2}$füfsigen Stange, wo ein Sprung sichtbar ist, sehr wenig von einer geraden Linie ab.

Anhang.

Zum Schlusse wollen wir noch mehrere detachirte Versuche anführen, die wir gleich am Anfange unserer Arbeiten angestellt hatten, und zwar *über die magnetische Vertheilung in Eisencylindern, die nicht ihrer ganzen Länge nach mit elektro-magnetischen Spiralen bedeckt sind.*

Ein Cylinder von 3' Länge und $1\frac{1}{2}$" Durchmesser wurde der ganzen Länge nach mit einer Inductionsspirale von 535 Windungen umgeben. Darüber wurden acht von einander getrennte Spiralen gewickelt, wovon jede etwa $4\frac{1}{2}$" lang war und 46 Windungen eines etwas dickern Drahtes enthielt. Diese Spiralen konnten einzeln oder in beliebiger Verknüpfung mit einer Batterie verbunden werden, die einen an der elektro-magnetischen Waage constant erhaltenen Strom von 1000 Milligrm. lieferte. Die XXVI. Tabelle giebt in der zweiten Columne gleich die Inductionsströme an, die man erhielt, wenn man eine der in der ersten Columne bezeichneten Spiralen mit der Batterie verband. Die Nummern sind vom Ende des Cylinders an gerechnet.

Tabelle XXVI.

Nummer der elektromagnetischen Spiralen.	Stärke des Inductionsstroms.	Berechneter Inductionsstrom.
I	0,10517	
II	0,17966	
III	0,22877	
IV	0,26387	
V	0,25671	
VI	0,24213	
VII	0,17988	
VIII	0,09237	
I+II	0,29758	0,28483
I+II+III	0,55194	0,51360
I+II+III+IV	0,83652	0,77747

Diese Versuchsreihe wurde durch einige zufällige Umstände unterbrochen, und konnte später nicht wieder aufgenommen werden.

Die dritte Columne zeigt, dafs die aus den einzelnen Summen berechneten Ströme viel schwächer sind, als die wirklich beobachteten, eine Erscheinung, die ganz gemäfs ist der Bemerkung, die wir oben, Art. 34, über die gegenseitige Verstärkung elektro-magnetischer Eisenstangen gemacht hatten.

43) Auf einer andern, ebenfalls 3′ langen und $1\frac{1}{2}$″ dicken Eisenstange befand sich an dem einen Ende eine galvanische Spirale von 6″ Länge und 63 Windungen. Eine Inductionsspirale, ebenfalls von 6″ Länge und 88 Windungen, wurde an verschiedene Stellen geschoben, und ergab die in der Tab. XXVII enthaltenen, der Quantität des zerlegten magnetischen Fluidums entsprechenden Inductionsströme. Der galvanische Strom betrug 1000 Milligramme.

Tabelle XXVII.

Entfernung der Mitte der Inductionsspirale vom Ende der Stange.	Stärke des Inductionsstromes.
3″	0,24434
9	0,20834
15	0,13009
21	0,08063
27	0,04600
33	0,01896

Die hierzu gehörige Curve ist auf Taf. I Fig. 5 construirt. Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei der ersten Beobachtung sich die Inductionsspirale unmittelbar über der galvanischen befand, und also auch von dieser inducirt werden mufste. Es wurde daher ein besonderer Versuch ohne Eisenkern angestellt, der am Inductionsmultiplicator eine Ablenkung von 1° 9′ ergab, was einer Kraft von $sin\,34',5 = 0{,}01003$ entspricht. Diese ist daher bei der ersten Beobachtung in Abrechnung gebracht worden.

44) Die Inductionsspirale befand sich immer in der Mitte der 3füfsigen Eisenstange, dagegen wurde die galvanische Spirale verschoben. Die Stärke des Stromes betrug wie früher 1000 Milligrm. Für die letzte Beobachtung, wo die galvanische Spirale schon für sich die Inductionsspirale inducirte, ist der, einer Ablenkung von 1° 18′ entsprechende Strom $= 0{,}01134$ in Abzug gebracht.

Tabelle XXVIII.

Entfernung der Mitte d. galvanischen Spirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
15″	0,12425
12	0,21367
10	0,27081
8	0,30653
6	0,38128
0	0,56366

Die hierzu gehörige Curve ist ebenfalls Taf. I Fig. 6 construirt.

45) Das eine Ende des 3füfsigen Eisencylinders war mit einer 6″ langen Inductionsspirale, der übrige Theil desselben von $2\frac{1}{2}'$ Länge mit fünf galvanischen Spiralen, jede von 6″ Länge, bedeckt, die nach und nach mit der Batterie in Verbindung gesetzt wurden. Die in der ersten Columne der Tab. XXIX befindlichen Zahlen geben die jedesmalige Anzahl der elektro-magnetischen Spiralen an, und zwar von der Inductionsspirale an gerechnet. Die dritte Columne giebt die Inductionsströme dividirt durch die Anzahl der Spiralen, woraus man, wie sich auch erwarten liefs, ersieht, dafs bei einer solchen Anordnung die magnetisirende Wirkung der vom Ende entfernter liegenden Spiralen abnimmt und nicht compensirt wird durch die früher erwähnte gegenseitige Verstärkung. Die Curve, welche diesen Beobachtungen entspricht, ist in Taf. I Fig. 7 construirt. Die Stärke des Stromes beträgt 600 Milligrm.

Tabelle XXIX.

Anzahl der galvanischen Spiralen $= n$.	Stärke des Inductionsstroms $= M$.	$\frac{M}{n}$
1	0,13290	13290
2	0,23980	11990
3	0,31544	10514
4	0,36285	9071
5	0,37278	4756

46) Aehnliche Versuche, wie die so eben angeführten, wurden nun mit den sechs verschiedenen Eisencylindern von $1'$, $1\frac{1}{2}'$, $2'$, $2\frac{1}{2}'$, $3'$ Länge angestellt, die zu den Versuchen des Art. 41 gedient hatten. Bei jedem derselben war das eine Ende auf 6″ Länge mit einer Inductionsspirale, der übrige Theil aber mit der verhältnifsmäfsigen Anzahl galvanischer Spiralen bedeckt. Die Zahlen der vierten Columne geben die Magnetisirungskraft einer *Spirale* oder den Inductionsstrom, dividirt durch die An-

zahl der Spiralen, an. Die hierzu gehörige Curve siehe Taf. I Fig. 8.

Tabelle XXX.

Länge der Eisencylinder.	Anzahl der galvanischen Spiralen $=n$.	Stärke des Inductionsstroms $=M$.	$\frac{M}{n}$
1′	1	0,07432	7432
$1\frac{1}{2}$	2	0,15858	7929
2	3	0,23556	7852
$2\frac{1}{2}$	4	0,28522	7105
3	5	0,40474	8095

Bei diesen Versuchen war ebenfalls eine galvanische Stromstärke von 600 Milligrm. gebraucht worden. Da aber eine Veränderung mit dem Multiplicator vorgenommen worden war, so können diese Versuche mit denen der vorigen Tabelle nur vermittelst der mit der 3füfsigen Stange, also unter sonst gleichen Umständen angestellten Beobachtungen verglichen werden, oder indem man die Zahlen der dritten und vierten Columne mit $\frac{3}{4}\frac{7}{0}\frac{2}{4}\frac{7}{7}\frac{8}{4}$ multiplicirt.

Diese Versuche liefern zu gleicher Zeit eine schöne Bestätigung der aus den Beobachtungen der zweiten Abtheilung Art. 30 gezogenen Folgerungen. Bei jenen wurde der mit einer Inductionsspirale umgebene, an den Enden der Eisencylinder angelegte Anker von weichem Eisen bei jedem Versuche abgerissen, und der beim Verschwinden des Magnetismus erregte Inductionsstrom gemessen. Hier geschieht dasselbe durch Unterbrechung des galvanischen Kreises. Das 6″ lange, mit einer Inductionsspirale bedeckte Stück der Eisencylinder kann man aber als einen Anker betrachten, der in der innigsten Berührung mit dem Elektromagnet steht, weil er mit demselben *eins* bildet. Auch hier zeigen die Zahlen der vierten Columne keine ganz vollkommene Uebereinstimmung, aber auch keinen specifischen, die oft erwähnten Fehler-

quellen überwiegenden Einfluſs der Länge, so daſs auch für diesen Fall die Stärke des Magnetismus nicht durch die Länge der Eisenstangen an sich, sondern allein durch die Anzahl der elektro-magnetischen Spiralwindungen bedingt ist.

47) Der folgende interessante Versuch zeigt, wie weit der Magnetismus im weichen Eisen sich durch Vertheilung auszudehnen fähig ist. Es wurde eine $13\frac{1}{2}'$ lange und $1\frac{1}{2}''$ dicke Eisenstange genommen, und in der Mitte derselben eine 2″ lange galvanische Spirale von 105 Windungen befestigt. Eine Inductionsspirale, die ebenfalls 2″ lang war und 179 Windungen hatte, wurde nach und nach verschoben, um die Vertheilung längs dieser ganzen Stange kennen zu lernen, die gewissermaſsen als ein, an einen Elektromagnet von 2″ Länge angelegter Anker von 6′ 8″ zu betrachten ist. Die 20 mit einem Strome von 800 Milligrm. angestellten Beobachtungen sind in der Tab. XXXI zusammengestellt und Taf. I Fig. 9 graphisch verzeichnet. Die erste Columne enthält die Entfernung der Mitte der Inductionsspirale von der Mitte der Eisenstange, welche mit der Mitte der galvanischen Spirale zusammenfällt. Die zweite Columne die Stärke des Inductionsstroms.

Tabelle XXXI.

Entfernung der Inductionsspirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
0″	0,88417
2	0,80386
4	0,70947
6	0,64177
8	0,59078
10	0,54884
12	0,50076
14	0,46523
18	0,40753

Entfernung der Inductionsspirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
22″	0,33381
26	0,28798
30	0,23387
34	0,19016
38	0,16352
42	0,13161
50	0,09170
58	0,05756
66	0,03380
74	0,01701
80	0,00589

Die graphische Verzeichnung dieser Curve läfst sogleich vermuthen, dafs dieselbe dem Geschlechte der logarithmischen Linien angehören könne, und in der That zeigt eine Berechnung nach der Formel:

$$\log \sin \frac{\alpha'}{2} = 9{,}93844 - x(0{,}01951)$$

eine ziemliche Uebereinstimmung, die noch weiter hätte getrieben werden können, wenn die Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden wären, statt dafs sie nur aus der Combination einzelner Beobachtungen abgeleitet worden sind. Da indessen diese Versuche ganz isolirt dastehen, so hätte eine sorgfältigere Rechnung vorläufig kein Interesse gehabt. Die erste Columne der Tab. XXXII enthält die Entfernungen x der Spirale von der Mitte der Stange, die zweite Columne die halben beobachteten Winkel $= \frac{1}{2}\alpha$, die dritte Columne die berechneten Winkel $= \frac{1}{2}\alpha'$, und endlich die vierte Columne die Bogendifferenzen.

x.	$\frac{1}{2}\alpha$.	$\frac{1}{2}\alpha'$.	$\Delta=\frac{1}{2}\alpha-\frac{1}{2}\alpha'$.
0	62° 9′	60° 13′	+1° 56′
2	53 30	52 30	+1
4	45 10,5	46 29	—1 18,5
6	39 55,5	41 31	—1 35,5
8	36 12,7	37 17	—1 4,25
10	33 17,2	33 38	— 20,8
12	30 3	30 25	— 22
14	27 43,5	27 34	+ 9,5
18	25 18	22 45	+2 33
22	19 30	18 51	+ 39
26	16 44,25	15 40	+1 4,2
30	13 31,5	13 2	+ 29,5
34	10 57,7	10 52	+ 5,75
38	9 24,7	9 4	+ 20,75
42	7 33,7	7 34	— 0,3
50	5 15,7	5 16	— 0,3
58	3 18	3 40	— 22
66	1 56,25	2 34	— 37,7
74	0 58,5	1 47	— 48,5
80	0 23,25	1 22	— 58,7

Die letzten Beobachtungen, die wegen der Kleinheit der Winkel schon an sich ungewifs sind, sind von der Berechnung der Constanten ausgeschlossen worden, und zeigen daher verhältnifsmäfsig die gröfsten Differenzen.

IV. *Ueber den Ausfluſs der Luft aus einem Behälter; von C. Holtzmann.*

Daniel Bernouilli hat zuerst in seiner Hydrodynamik die Geschwindigkeit angegeben, mit welcher Luft durch eine Oeffnung in einen Raum ausströmt, in welchem der Druck kleiner ist als vor der Oeffnung. Seine Formel genügt für kleine Pressungsunterschiede vollkommen, verstöfst aber gegen das Princip der lebendigen

Kräfte, und dieser Verstofs hat einen bedeutenden Einfluſs, sobald der Pressungsunterschied bedeutender wird. Die von Navier gegebene Formel entspricht den allgemeinen Zerlegungsgesetzen, aber in der von Navier geschehenen Anwendung nicht den Erscheinungen der Natur, was von einer unrichtigen Bestimmung der in ihr liegenden Gröſsen herrührt, wie nachher gezeigt werden soll. Diese Navier'sche Formel ist:

$$v = \sqrt{2gk.ln\frac{P}{p}},$$

worin g die Beschleunigung der Schwere, P die Pressung in dem Behälter, aus welchem die Luft abfliefst, p die Pressung in der Ausflufsöffnung bedeutet, und k ein Coëfficient ist, welcher $=\frac{p}{\varrho}$ ist, wenn die Pressung p auf die Einheit der Fläche bezogen wird, und ϱ das Gewicht der Kubikeinheit Luft unter diesem Drucke und der bestehenden Temperatur ist.

Navier nimmt nun an, die Luft dehne sich bis zur Ausflufsöffnung so weit aus, dafs der Druck in dieser dem äufseren Drucke gleich sey, und nimmt daher für p die Gröfse des äufseren Druckes, und *dieses ist falsch;* daher rühren die Angaben dieser Formel, mit welchen die Erfahrung in directem Widerspruche steht, und wovon ich nur die eine anführe, dafs nach dieser Annahme in den luftleeren Raum aus einem Behälter gar keine Luft einströmen könnte. Man findet nämlich, dafs das unter dem inneren Drucke P gemessene Gasvolum, das in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes ausfliefst, nach dieser Formel gleich

$$v_r = \frac{p}{P}\sqrt{2gk\ ln\frac{P}{p}}$$

ist, was für $p=0$ in Null übergeht, da bekanntlich $x\,lnx$ und noch mehr $x^2\,lnx$ für $x=0$ selbst Null wird.

Es ist aber auch ganz leicht einzusehen, dafs die

Pressung in der Ausflufsöffnung nicht gleich der Pressung in dem äufseren Raume seyn kann. Strömt Luft aus einem Behälter in ruhige Luft, so wird diese zunächst vor der Mündung verdichtet, und diese Verdichtung schreitet mit der Geschwindigkeit der Luftwellen, mit der Geschwindigkeit des Schalls fort. Fliefst die Luft schneller zu, als diese Verdichtung abfliefst, so wird offenbar die Verdichtung zunehmen; dadurch wird ein verstärkter Rückdruck gegen die Oeffnung entstehen, die Luft wird langsamer ausfliefsen, und ein Beharrungszustand wird erst dann eintreten können, wenn der Druck unmittelbar an der Oeffnung so weit zugenommen hat, dafs die Luft nur noch mit der Geschwindigkeit des Schalls ausströmt. Die Geschwindigkeit des Schalls ist daher das Maximum der Geschwindigkeit ausströmender Luft und diesem gleich.

Aber auch wenn die Luft langsamer ausströmt, als der Schall sich fortpflanzt, wird vor der Ausflufsöffnung noch eine Verdichtung entstehen, und dadurch der Ausfluls verzögert werden. Um nun die Pressung in der Ausflufsöffnung zu finden, dient folgende Betrachtung. Ich denke mir einen sehr grofsen Raum in der Mitte durch eine Scheidewand getrennt, auf der einen Seite Luft unter dem Drucke P, auf der andern unter dem Drucke p. Wird eine Oeffnung in dieser Wand angebracht, so wird nach der Seite des gröfseren Drucks P hin eine Verdünnung eintreten, welche sich dort mit der Geschwindigkeit des Schalls verbreitet; eben so wird nach der Seite von p eine Verdichtung eintreten, welche sich hier mit derselben Geschwindigkeit des Schalls verbreitet, — ich sage mit *derselben* Geschwindigkeit, denn die Schallgeschwindigkeit ist bekanntlich unabhängig von der Gröfse des Drucks. Da nun die Verbreitung der Verdichtung nach der einen und die der Verdünnung nach der andern Seite hin mit derselben Geschwindigkeit geschieht, und die Pressungen aufserhalb

dieser constant bleiben, so wird auch die Pressung in der Mitte zwischen beiden Bewegungsgränzen constant bleiben, d. h. *die Pressung in der Ausflufsöffnung ist constant.* Sie ist daher so grofs als die Pressung im ganzen Raume seyn wird, wenn die Luft gleichförmig über denselben verbreitet ist, d. h. gleich $\frac{P+p}{2}$, und dieser Werth ist daher für p in die Navier'sche Formel zu substituiren.

Somit ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft aus einem Behälter, in dem der Druck P ist, in einen Raum ausströmt, in welchem der Druck p ist:

$$v=\sqrt{2gk.ln\frac{2P}{P+p}} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

und das Luftvolum, das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit ausströmt, unter dem inneren Drucke gemessen:

$$v_r=\frac{P+p}{2P}.\sqrt{2gk\ ln\frac{2P}{P+p}}$$
$$=\tfrac{1}{2}\left(1+\frac{p}{P}\right).\sqrt{2gk\ ln\frac{2}{1+\frac{p}{P}}} \quad \ldots\ldots (2)$$

Die genäherten Bernouilli'schen Formeln werden mit dieser Bestimmung des Drucks in der Ausflufsöffnung:

$$v=\sqrt{2gk.\frac{P-p}{P+p}} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

und:

$$v_r=\frac{1}{2P}\sqrt{2gk(P-p)(P+p)}$$
$$=\tfrac{1}{2}\sqrt{2gk\left(1-\frac{p}{P}\right)\left(1+\frac{p}{P}\right)} \quad \ldots (4)$$

Die Ausdrücke in (2) und (4) müssen noch mit dem Contractionscoëfficienten multiplicirt werden.

Ich vergleiche nunmehr die beiden Formeln (2) und (4) mit dem, was die Erfahrung über den Ausflufs der

Gase gelehrt hat, wozu ich die von Saint-Venant und Wantzel in den *Comptes rendus hebd. etc. T. XVII p.* 1142 mitgetheilten Resultate benutze, als die Reihe, welche sich über die bedeutendsten Pressungsdifferenzen ausdehnt. Die Versuche sind bei einem Barometerstande von $0^m,76$ und einer Temperatur $17°,5$ C. angestellt. Nimmt man für die Luft den Ausdehnungscoëfficienten 0,003645, so erhält man für diese Versuche $k = 7951,1 \times 1,06379$, was mit $g = 9,809$ die Formeln

$$(2)\quad v_r = 309,06\left(1+\frac{p}{P}\right)\sqrt{log\ brigg\ \frac{2}{1+\frac{p}{P}}}$$

und

$$(4)\quad v_r = 203,67\sqrt{\left(1-\frac{p}{P}\right)\left(1+\frac{p}{P}\right)}$$

giebt. Damit sind die vier letzten Spalten in folgender Tabelle berechnet.

$\frac{p}{P}$	v_r beobachtet.	v_r nach (2).	Contractionscoëfficient.	v_r nach (4).	Contractionscoëfficient.
0,3	158	174	0,909	194	0,814
0,35	156	172	0,905	191	0,819
0,4	154	170	0,904	187	0,825
0,45	149	167	0,889	182	0,820
0,5	144	164	0,879	176	0,817
0,55	138	159	0,866	170	0,811
0,6	134	153	0,871	163	0,822
0,65	128	148	0,868	158	0,828
0,7	123	140	0,881	145	0,846
0,75	115	130	0,883	135	0,855
0,8	105	119	0,882	122	0,860
0,85	87	105	0,827	107	0,811
0,9	71	88	0,810	89	0,800

Man sieht an den berechneten Contractionscoëfficienten, dafs beide Formeln für die hier vorkommenden Pressungen beinahe gleich gut die Ausflufsmenge geben, nur scheint der Coëfficient für die kleineren Pressungsunterschiede etwas kleiner zu werden, was aber auch innerhalb der Fehler der Beobachtungen liegen kann.

Für sehr kleine Pressungsunterschiede, wie sie bei den Versuchen von d'Aubuisson vorkommen, fällt die Formel (2) ganz mit der von d'Aubuisson gebrauchten zusammen. Dafs die oben berechneten Contractionscoëfficienten so viel gröfser sind, als der von diesem Ingenieur angegebene 0,65 für dünne Wände, rührt wohl davon her, dafs bei den hier mitgetheilten Versuchen der Durchmesser der Oeffnung (nicht ganz 5 Millimeter) wohl nur wenig die Dicke der Platte, in welcher die Oeffnung angebracht war, überschritten hat, so dafs die Oeffnung sich schon dem cylindrischen Ansatze näherte.

Die gröfste Geschwindigkeit, mit welcher die Luft aus einem Behälter abfliefsen kann, erhält man für $p=0$ gleich:

$$\sqrt{2gk.ln2},$$

was mit dem vorhin gebrauchten Werthe von k, also für die Temperatur 17°,5 C. die Geschwindigkeit 339m,1 giebt. Diese Geschwindigkeit soll nach dem Obigen die des Schalls seyn; diese ist für 15°,7 gleich 340m,89 gefunden worden, was, auf 17°,5 reducirt, 341m,88, also nur 2m,8 mehr giebt, als die obige Formel.

Die Laplace'sche Formel für die Schallgeschwindigkeit ist bekanntlich darauf gegründet, dafs wegen der Wärmeausscheidung bei der Condensation der Luft für die Schallbewegung das Mariotte'sche Gesetz nicht anwendbar sey. Nach der von mir gegebenen Bestimmung dieser Geschwindigkeit scheint eine solche Annahme nicht erforderlich, worauf ich übrigens, wenn ich Mufse finde, zurückkommen will.

Mannheim, 21. Februar 1844.

V. *Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen derselben; von W. Beetz.*

Oxyde des Kobalts.

Die Oxyde des Kobalts sind besonders wegen der auffallenden Farbenveränderungen, welche sie oft unter scheinbar unveränderten Umständen zeigen, ziemlich häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die meisten Arbeiten, welche darüber angestellt sind, betreffen nur einzelne Abschnitte dieses weiten Feldes. Die Untersuchungen von Proust und von Rothoff lehrten zuerst die beiden wichtigsten Oxydationsstufen des Kobalts kennen, und da ihre Zusammensetzung ganz übereinstimmend gefunden wurde mit der des Nickeloxyds und Nickelsuperoxyds, so wurden sie Kobaltoxyd und Kobaltsuperoxyd genannt. Die einzelnen, später erschienenen Abhandlungen enthalten nur vereinzelte Thatsachen, die gröfstentheils kein sehr bedeutendes Licht über die wahre Natur der Kobaltoxyde verbreitet haben, und die ich daher bei den einzelnen Verbindungen anführen werde. Die neueren Untersuchungen von Winkelblech behandeln die Kobaltoxyde in ihrem ganzen Zusammenhang, und wir haben der mit grofsem Aufwande von Mühe und Zeit ausgeführten Arbeit dieses Chemikers eine bedeutende Erweiterung und Ordnung unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand zu danken. Nach der Analogie der Eisenoxyde, fand es Winkelblech passender das Kobaltoxyd: Oxydul, und das Superoxyd: Kobaltoxyd zu nennen. In wiefern diese Analogie durchzuführen ist, werden wir unten sehen, jedenfalls aber sind die von Winkelblech eingeführten Benennungen *passender*, als die früheren, sie sind auch von Berze-

lius als zweckmäfsig empfohlen worden [1]), und werden deshalb auch in der vorliegenden Arbeit angewandt werden. Mehrere der von Winkelblech angegebenen Facta stehen indefs so im Widerspruch mit den in früheren Arbeiten enthaltenen, und mehrere andere bedurften noch so sehr genauerer Beobachtungen, dafs mir abermalige Untersuchungen über diesen Gegenstand wichtig genug schienen. Ich hoffe, dafs die Resultate der vorliegenden Arbeit diese Meinung in Etwas bestätigen werden.

Eine der Hauptursachen, welche die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Kobaltverbindungen unsicher machen, ist ihre leichte Veränderlichkeit durch den Luftzutritt. Es schien deshalb besonders nöthig einen Apparat zu construiren, der diesem Uebelstande völlig abhülfe. Es sind zwar schon einige Apparate vorgeschlagen worden, welche den Luftzutritt während des Waschens der Niederschläge abhalten sollen; keiner aber ist mir bekannt, der ihn ganz ausschlösse, oder die atmosphärische Luft durch eine andere unschädliche Gasart ersetzte. Der Apparat, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen mit Vortheil bediente, gewährt die Bequemlichkeit, dafs man in ihm den Niederschlag in einer beliebigen Gasatmosphäre darstellen, beliebige Zeit hindurch darin digeriren, auf das Filtrum bringen, waschen und trocknen kann, so dafs derselbe während der ganzen Operation nicht viel mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Seine Construction ist folgende:

Der Kork eines, auf einer Berzelius'schen Lampe stehenden Kolbens (Fig. 1 *a* Taf. III) ist dreifach durchbohrt. Durch die Oeffnungen sind ein kurzes knieförmiges Rohr *d*, ein Trichter *b*, der durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und ein bis auf den Boden reichendes Rohr eingebracht. Das Rohr *c* führt luftdicht durch den Kork einer Campane *e*, ist in derselben seit-

1) Jahresbericht, No. XVI S. 116.

wärts gebogen und in eine Spitze ausgezogen. Die Campane ist durch Quecksilber gesperrt, indem sie durch eine Klemme schwebend gehalten wird. Das Rohr des unter der Glocke stehenden Trichters *g*, der ein Filtrum enthält, ist gebogen, wie aus der Abbildung hervorgeht, und der ganze Trichter wird von der Klemme *h* so gehalten, dafs er mit derselben und einem untergesetzten Glas mittelst der Scheibe *k* herumgedreht werden kann. Will man den Apparat anwenden, so leitet man durch kaustisches Kali gewaschenes Wasserstoffgas unter die Glocke, während man das Rohr des Trichters *g* durch untergesetztes Quecksilber sperrt. Das Gas geht dann durch das Rohr *c* und den Kolben, und erfüllt beide allmälig durch Verdrängung der Luft. Ist diefs geschehen, so bringt man die zu fällende Lösung in den Kolben, und kocht sie, um sie von der eingeschlossenen Luft vollkommen zu befreien. Dann bringt man das Fällungsmittel auf demselben Wege in den Kolben, nachdem es zuvor ebenfalls ausgekocht war, und kocht den entstandenen Niederschlag, während das Gas zu strömen fortfährt, und dadurch zugleich das Stofsen im Kolben verhindert. Soll der Niederschlag auf das Filtrum gebracht werden, so unterbricht man den Gasstrom und schliefst das Rohr *d*. Die Dämpfe drücken nun auf die Flüssigkeit, und treiben diese und den suspendirten Niederschlag durch das Rohr *c* auf das Filtrum. Man setzt nun ein Becherglas unter die Oeffnung des Trichters, führt das Gas wieder unter die Glocke und füllt den Kolben von Neuem mit Wasser. Diefs wird wiederum gekocht und auf die frühere Weise auf das Filtrum geführt. Während das zum Waschen des Niederschlags bestimmte Wasser aus der Spitze der Röhre *c* spritzt, dreht man die Scheibe *k* mit der Klemme *h* und dem Trichter *g*, um die oberen Theile des Filtrums vom anhaftenden Niederschlag zu befreien. Ist der Niederschlag *vollkommen* ausgewaschen, so nimmt man den Kolben

fort, und sperrt das Rohr *c* sowohl als die Oeffnung des Trichters *g* durch Quecksilber, so aber, dafs der Druck desselben bei der Oeffnung des Trichters viel geringer ist, als beim Rohr *c*. Das Wasserstoffgas, welches nun in den Apparat geleitet werden soll, wird über Chlorcalcium getrocknet, und entweicht durch den Trichter *g*. Gleichzeitig gieſst man durch einen gekrümmten Trichter (Fig. 4 Taf. III) concentrirte Schwefelsäure unter die Glocke, und trocknet so den Niederschlag. Sollte der Niederschlag noch nicht ganz trocken seyn, nachdem man ihn herausgenommen hat, so kann man ihn noch im Vacuum weiter trocknen, da er nun nicht mehr von der atmosphärischen Luft verändert wird. Verträgt der zu bildende Niederschlag die Siedhitze nicht, so werden die Lösungen durch einen Wasserstoffstrom von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft befreit und kalt gemischt; das Ueberführen des Niederschlags geschieht dann etwas anders. Das Gas tritt nämlich aus dem Waschapparat in einen Wechselhahn, der in einer Stellung (Fig. 2 Taf. III) diesen Apparat mit der Glocke, das Rohr *d* mit der atmosphärischen Luft, in der anderen (Fig. 3 Taf. III) den Waschapparat mit dem Rohr *d*, die Glocke mit der atmosphärischen Luft verbindet. In der ersten Stellung geht das Gas durch die Glocke und den Kolben, in der zweiten drückt es im Kolben auf die Flüssigkeit und treibt sie auf das Filtrum. Das Rohr des Trichters in der Entbindungsflasche mufs natürlich sehr lang oder verschliefsbar eingerichtet werden.

Nach den Analysen der Niederschläge, die ich mit diesem Apparat dargestellt habe, entspricht derselbe vollkommen seinem Zweck.

Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul kann leicht durch Glühen seines Hydrates und der Carbonate bei Ausschlufs der atmosphärischen Luft dargestellt werden. Seine Farbe ist olivem-

grün. Die Zusammensetzung desselben ist schon durch Rothoff's Analysen bekannt. Zwei Analysen, welche ich mit dem auf dem angeführten Wege dargestellten Oxydul anstellte, gaben dieselben Resultate, wie die von Rothoff gefundenen. Die Substanz wurde in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt, und nachdem sich kein Wasser mehr in den an die Glaskugel, welche das Oxydul enthielt, angeschmolzenen Röhren zeigte, stark geglüht, um nach der, von Magnus vorgeschriebenen Vorsichtsmafsregel, die plötzliche Oxydation des Kobalts während der Wägung zu vermeiden.

I. 0,829 Grm. gaben 0,200 Grm. Wasser und 0,650 Grm. Kobalt.

II. 1,324 Grm. gaben 0,320 Grm. Wasser und 1,036 Grm. Kobalt.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Co	78,41	78,25	1	78,68
O	21,43	21,60	1	21,32
	99,84	99,85		100,00.

Kobaltoxydulhydrat.

Wird eine Kobaltsolution durch kaustisches Kali gefällt, so sieht man, oft unter scheinbar unveränderten Umständen, bald einen blauen, grünlichen oder olivengrünen, bald einen rosenrothen Niederschlag entstehen. War sowohl das Fällungsmittel, als die Kobaltlösung vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreit, so tritt immer in der Kälte zuerst ein blauer, nach einiger Zeit ein rosenrother Niederschlag auf, eine Veränderung, welche um so schneller eintritt, je wärmer die angewandten Lösungen waren. Einen Einfluſs der Concentration *der Lösungen* auf die Farbe des Niederschlags habe ich

nie finden können, wiewohl manche Chemiker diesen Umstand für wesentlich bei der Bildung des einen oder anderen Körpers halten, und ein solcher Einfluſs nach dem, was ich weiter unten über die Natur beider Substanzen anführen werde, gar nicht unmöglich ist.

Proust [1]) hat zuerst gezeigt, daſs der rothe Körper das Hydrat des Oxyduls ist. Wird derselbe getrocknet, so verändert er seine Farbe an der Oberfläche ein wenig und bräunt sich. Diese Veränderung rührt von einer anfangenden Oxydation her, was man daran sieht, daſs der Niederschlag, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chlor entwickelt. Ich stellte deshalb den Niederschlag in den oben beschriebenen Waschapparat dar, die an der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist aber so gering, daſs sie auf die Analyse gar keinen Einfluſs hat, denn die in der Wasserstoffatmosphäre dargestellte Substanz gab dieselben Resultate, wie die von Proust und Winkelblech angestellten. Die Substanz wurde in eine Glaskugel gebracht, an der nach zwei Seiten ein Glasrohr angeschmolzen war. Das eine Ende dieser Röhre wurde in eine Spitze ausgezogen, und dann das Wasser durch Erhitzen aus der Substanz getrieben und in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr aufgefangen. Nach dem Erkalten der Röhre wurde die Spitze abgebrochen und getrocknete Luft über die Substanz geleitet, während sie sehr gelinde erhitzt wurde. Auf diese Weise kann man den Wassergehalt vollkommener austreiben, als wenn man das Erhitzen in einer Retorte vornimmt. Nach der Wägung wurde das Erhitzen wieder in einem Strom von Wasserstoffgas fortgesetzt, um den Sauerstoffgehalt des Oxyds zu bestimmen.

1,503 Grm. gaben beim Erhitzen 0,290 Grm. Wasser, nach der Reduction 0,289 Grm. Wasser und 0,954 Grm. Kobalt.

Dieſs führt zur Zusammensetzung:

1) Journ. d. Physik, VI, S. 421. Gehlen, III, S. 410.

	Berechnet.	Atome.	Gefunden.	Winkelblech.
Co	63,45	1	63,47	80,144
O	17,19	1	17,10	
H	19,36	1	19,29	19,494
	100,00		99,86	99,638.

Der blaue Niederschlag, welcher zunächst entsteht, wenn eine Kobaltlösung durch kaustisches Kali in der Kälte gefällt wird, ist seiner Zusammensetzung nach wenig bekannt. Früher glaubte man, es sey das Oxyd des Kobalts selbst, eine Meinung, die auch Berzelius noch ausspricht [1]). Da aber dieser Niederschlag schnell in das rosenrothe Hydrat übergeht, so konnte weder diese, noch eine andere Meinung darüber festgestellt werden. Die Veränderungen, welche Ammoniakflüssigkeit in einer Kobaltlösung hervorbringt, werfen jedoch auch ein ziemlich helles Licht auf jene Verbindung. Wendet man nämlich eine vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreite Kobaltlösung, und eine ebenfalls luftfreie, starke Ammoniakflüssigkeit an, so entsteht, wenn der ganze Procefs in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, ein rein blauer Niederschlag, der nach längerer Digestion mit Ammoniak oder beim Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser in einen rosenrothen übergeht; diese Veränderung erfordert eine weit längere Zeit, als die entsprechende bei der Fällung mit Kali. Nimmt man den blauen Niederschlag aus dem Apparat, ehe er in den rosenrothen übergegangen ist, so enthält er, selbst wenn man ihn schon sehr lange gewaschen hatte, noch geringe Quantitäten von Säure, so dafs man deutlich sieht, dafs die blaue Substanz ein basisches Salz ist, welches nach und nach in das rothe Hydrat übergeht. Dieser Uebergang ist schneller bei Anwendung einer starken Basis, des Kali oder Natron, als bei der einer schwächeren, wie des Ammoniaks. Jedenfalls aber unterscheiden sich

1) *Lehrbuch.* 4. Ausg. III, S. 406.

die in beiden Fällen statthabenden Processe durch Nichts von einander, als durch die Zeit, welche zu ihrer Vollendung nöthig ist; so dafs wir auch den durch Kali erzeugten blauen Niederschlag als ein basisches Salz ansehen müssen. Die genannten Vorgänge, welche bei vollkommenem Abschlufs von Luftzutritt eintreten, nehmen einen ganz verschiedenen Charakter an, wenn man entweder Lösungen anwendet, welche überschüssigen Sauerstoff enthalten, oder den Niederschlag mit der Luft in Berührung bringt. Der durch Kali erhaltene Niederschlag wird dann violett oder schmutzig blaugrau, der durch Ammoniak erhaltene grasgrün. In beiden Fällen ist eine Oxydation eingetreten, von der man sich leicht dadurch überzeugt, dafs die Niederschläge, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chlor entwickeln. Da Winkelblech den durch Ammoniak erhaltenen blauen Niederschlag nicht fixiren konnte, so wollte er wenigstens den grünen untersuchen, der aus jenem beim Luftzutritt entsteht. Da aber auch dieser an der Luft einer weiteren Veränderung in einen gelblichen Körper ausgesetzt ist, so schüttelte er ihn mit Wasser mehrere Male und preſste ihn zwischen Papier aus, worauf er ihn im Vacuum trocknete. Bei der grofsen Schwierigkeit, mit welcher sich die voluminösen Kobaltniederschläge auswaschen lassen, ist indefs von dieser Operation nicht zu erwarten, dafs sie genaue Resultate liefern kann. Winkelblech hat für den grünen Niederschlag die Formel $\dot{Co}\ddot{\dot{N}} + 5\dot{Co}\dot{H}$ aufgestellt, und zwei dieser Formel entsprechende Analysen [1]) angeführt. Ich werde jedoch weiter unten Gelegenheit nehmen zu zeigen, dafs die Analysen durch einen zufälligen Irrthum nach der angeführten Formel übereinstimmen. Jedenfalls hat man es hier nicht mehr mit einer bestimmten Verbindung zu thun, sondern mit einem Gemisch, indem das basische Salz fortwährend im Uebergange in das Hydrat begriffen ist. Ganz dasselbe

1) Annal. der Pharm. XIII, S. 155.

läfst sich von dem basischen Oxalat sagen, welches Winkelblech ebenfalls durch Schütteln mit Wasser auswusch, und für das er die Formel $\dot{C}o\ddot{C} + 2\dot{C}o\dot{H}$ aufstellte. Durch einen gehörigen Zusatz von Kali geht das neutrale Oxalat, nachdem es sich blau gefärbt hat, ebenfalls, wie jedes andere Kobaltsalz, in das rothe Hydrat über, so dafs auch hier eine bestimmte Zwischenverbindung nicht wohl zu isoliren ist. Auch die Carbonate erleiden durch Zusatz von kaustischem Kali dieselbe Veränderung. Da ich anfangs glaubte es bilde sich hierbei ein neues Carbonat, so unterwarf ich den rothen Niederschlag einer Analyse, welche folgende Resultate gab:

1,066 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. Wasser und 0,935 Grm. Oxydul, also dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrat, nämlich in 100 Theilen:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	80,19	1	80,64
H	19,55	1	19,36
	99,74		100,00.

Was den grünen, durch Ammoniak bei Luftzutritt erzeugten, und den schmutzigblauen aus höher oxydirten Kobaltlösungen durch Kali gefällten Niederschlag betrifft, so enthalten beide eine höhere Oxydationsstufe, wie schon Proust gezeigt hat. In welcher Gestalt diefs in dem Niederschlag enthalten ist, und durch welche Processe es entsteht, werde ich weiter unten, bei Gelegenheit der vermutheten Kobaltsäure auseinandersetzen.

Oxydoxydule.

Das Kobaltoxydul geht mit dem Kobaltoxyd zwei Verbindungen ein, deren eine Winkelblech [1]) zuerst beschrieben hat, während die andere zuerst von Hefs [2]), dann von Winkelblech [3]) untersucht ist.

1)

1) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 162.
2) Annalen der Physik und Chemie, XXVI S. 542.
3) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 164.

1) Oxyduloxyd.

Diese Verbindung entsteht, wenn metallisches Kobalt, oder Kobaltoxydul, oder ein Carbonat, oder das Hydrat desselben bei Luftzutritt geglüht werden. Nach Winkelblech's Analysen besteht sie aus 6 At. Kobalt und 7 Sauerstoff. Da mir diese Zusammensetzung ziemlich unwahrscheinlich schien, so stellte ich viele Analysen über diesen Stoff an, den ich auf mannichfaltige Weise darstellte. Die Resultate derselben stimmen aber genau mit den von Winkelblech gefundenen überein, ich erwähne deshalb nur folgende vier:

I. 0,521 Grm. Kobalt, frisch reducirt, wurden in einer Glasröhre in einem Sauerstoffstrom oxydirt, und gaben 0,686 Grm. einer schwarzen Substanz.

II. 0,537 Grm. Oxydul, ebenfalls frisch dargestellt, gaben, in einem Strom von atmosphärischer Luft erhitzt, 0,558 Grm.

III. Das rothe Hydrat wurde im offnen Tiegel geglüht. Von der erhaltenen schwarzen Substanz gaben 1,135 Grm. 0,860 Grm. Kobalt und 0,306 Grm. Wasser bei der Reduction durch Wasserstoff.

IV. Kohlensaures Kobaltoxydul wurde auf dieselbe Weise behandelt. Es gaben 0,584 Grm. 0,157 Grm. Wasser und 0,440 Grm. Kobalt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Atome.	Berechn.
Co	75,92	75,79	75,77	75,85	6	75,98
O	24,08	24,21	23,96	23,98	7	24,02
	100,00	100,00	99,73	99,83		100,00.

Dieser Verbindung bedienen wir uns am sichersten, um das Kobalt analytisch zu bestimmen, da sowohl das Oxyd, als sein Hydrat leicht veränderlich sind, während dieses Oxduloxyd sehr beständig ist. Man fällt das Kobalt aus der untersuchten Lösung durch kaustisches Kali,

und glüht den Niederschlag, bis sich sein Gewicht nicht mehr verändert, worauf man ihn als Verbindung aus $Co^6 O^7$ in Rechnung bringt, nicht, wie man bisher zu thun pflegte, als Oxydul.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Kobaltchlorür an der Luft stark glüht. Es entwickelt sich Chlor, und eine schwarze, sehr feste Masse bleibt zurück. Diese kann man mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure sehr lange behandeln, ohne dafs sie sich merklich löst. Selbst durch Kochen mit Salpetersalzsäure und Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Natron scheint sie sich nicht zu verändern. Nach dem Schmelzen mit kaustischem Kali, das dabei keine Salzsäure aufnimmt, wird sie in Salzsäure leicht löslich. Eine Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

0,824 Grm. gaben 0,632 Grm. Kobalt und 0,221 Grm. Wasser bei der Reduction durch Wasserstoff.

Die Substanz enthielt also:

Co	76,60
O	23,82
	100,42

war also ebenfalls Oxyduloxyd.

Das Schmelzen mit Kali scheint keinen anderen Einfluſs auf die Substanz auszuüben, als eine mechanisch feinere Zertheilung der Masse, die procentische Zusammensetzung wenigstens wird dadurch nicht geändert, denn nachdem die Substanz längere Zeit mit Kali geflossen und dann ausgewaschen war, wurden 0,566 Grm. desselben in einer Glaskugel reducirt und dann wieder verbrannt, wonach sie 0,567 Grm. wogen. Das durch das Verbrennen erzeugte Oxyd war also dasselbe, wie das ursprüngliche, beide also Oxyduloxyd.

2) Oxydoxydul.

Das Kobaltoxydoxydul enthält 3 Atome Kobalt und 4 Atome Sauerstoff. Seine Farbe ist ebenfalls schwarz. Auf anderem Wege, als durch Erhitzen des Oxyds oder des Oxydhydrats habe ich es nie erhalten können. Auch Winkelblech schreibt keine andere Methode vor, aber Hefs giebt an, dafs es durch Erhitzen von Oxydulhydrat oder Oxalat gebildet wird. Oben wurde angegeben, dafs sich das Hydrat auch in einer Sauerstoffatmosphäre nur bis zur Verbindung aus 6 Atomen Kobalt und 7 Atomen Sauerstoff oxydirt. Dasselbe ist mit dem Oxalat der Fall, da diefs ohne Luftzutritt in metallisches Kobalt verwandelt, durch denselben aber ebenfalls auf jene Oxydationsstufe gebracht wird.

Die durch Glühen des Oxyds erhaltene Verbindung fand ich eben so zusammengesetzt, wie Hefs; denn

1,203 Grm. desselben gaben, durch Wasserstoff reducirt, 0,359 Grm. Wasser und 0,881 Grm. Kobalt. Sie bestand also aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	73,23	3	73,46
C	26,43	4	26,54
	99,66		100,00.

Da Winkelblech diese Verbindung sehr wohl kannte, so hätte er einen Fehler in seinen Analysen vermeiden können. Bei der Untersuchung der Verbindung, von der oben gezeigt wurde, dafs er sie fälschlich für ein basisches Nitrat des Kobaltoxyduls hielt, sagt er [1]): »Das durch die Salpetersäure gebildete Kobaltoxyd wurde so lange geglüht, bis es zu Oxydul reducirt war.« Nimmt man nun wirklich an, dafs die Menge der vorhandenen Salpetersäure zu gering war, um die ganze Quantität Oxydul in Oxyd zu verwandeln, so hätte doch schon das

1) A. a. O. S. 158.

Oxydul in Oxyduloxyd durch den Luftzutritt verwandelt werden müssen; denn diese Veränderung geschieht ungemein schnell, so dafs, wenn man Oxydulhydrat in einer Kugel glüht und dann die Spitze abbricht, plötzlich die olivengrüne Farbe des Pulvers in die schwarze übergeht. Bringt man daher nur diese Verbindung statt des Oxyduls in Rechnung und zählt sogar noch respective die 0,513 und 0,502 Proc. Sauerstoff hinzu, die Winkelblech's grüner Niederschlag überschüssig enthielt, so stimmen die beiden Analysen durchaus mit keiner wahrscheinlichen Rechnung überein. Ich stelle die aus Winkelblech's Formel berechneten Zahlen mit den aus seinen Analysen hervorgehenden zusammen:

		Berechnet nach	
	der Formel	Winkelblech's	Analysen.
6 $\dot{Co}$	69,422	67,523	67,282
1 $\dddot{N}$	16,703	16,538	16,681
5 $\dot{H}$	13,875	15,939	16,037

Kobaltoxyd.

Das Kobaltoxyd ist ein schwarzer, halb metallisch glänzender Körper, den man durch Erhitzen von salpetersaurem Kobaltoxydul erhält. Er ist jedoch nur schwer rein zu erhalten, weil er bei zu schwacher Erwärmung sehr leicht Salpetersäure zurückhält, bei stärkerer sich in Oxydul verwandelt. Hefs konnte sich auf diesem Wege durchaus kein Oxyd verschaffen, weil diefs, wie er angiebt [1]), stets zu viel Sauerstoff verlor. Diefs ist aber nur dem Umstand zuzuschreiben, dafs er eine zu hohe Temperatur anwandte; denn er giebt selbst an, dafs er das Nitrat in einer Muffel glühte. Mit der angeführten Vorsicht dargestellt, fand ich das Oxyd ganz so zusammengesetzt, wie aus Winkelblech's Analysen her-

1) *Annalen* der Physik und Chemie, XXVI, S. 545.

vorgeht, nämlich aus 2 Atomen Kobalt und 3 Atomen Sauerstoff; denn:

0,839 Grm. gaben, durch Wasserstoff reducirt, 0,270 Wasser und 0,593 Grm. Kobalt, also in 100 Th.:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
O	28,60	3	28,90
Co	70,68	2	71,10
	99,28		100,00.

Kobaltoxydhydrat.

Das Kobaltoxydhydrat ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver, das man erhält, wenn man eine Oxydullösung durch chlorichtsaure Alkalien fällt oder mit kaustischen Alkalien niederschlägt, und dann Chlor hindurchleitet. Winkelblech fand darin eine andere Wassermenge, als Hefs, wiewohl beide es auf dieselbe Art dargestellt hatten, nämlich durch Fällen mit chlorichtsauren Alkalien. Nach der Analyse von Hefs [1]) besteht es aus 1 At. Oxyd und 2 At. Wasser, nach denen von Winkelblech [2]) aus 1 At. Oxyd und 3 At. Wasser. Die Vorsichtsmafsregeln, welche Winkelblech bei der Analyse dieser Verbindung vorschreibt, habe ich zwar vollkommen nothwendig gefunden, dennoch aber bekam ich bei mehreren Analysen einer theils auf dieselbe, theils auf andere Weise dargestellten Substanz durchaus nicht mehr als 2 At. Wasser, während einige andere Versuche wirklich 3 At. gaben. An dieser Stelle mögen nur zwei Analysen Platz finden, angestellt mit Niederschlägen durch chlorichtsaures Natron, bei deren Bereitung ich keinen wesentlichen Unterschied anzugeben weifs; selbst Verschiedenheiten in der Concentration oder Temperatur schienen nicht das wesentlich Verändernde zu seyn.

1) Annalen der Physik und Chemie, XXVI, S. 546.

2) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 259.

1,060 Grm. Hydrat gaben beim Erhitzen 0,252 Grm. Wasser und liefsen 0,781 Grm. Oxydoxydul zurück. Diefs entspricht folgender Verbindung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
C̈o	76,41	1	75,46
Ḣ	23,77	3	24,54
	100,18		100,00

1,235 Grm. Hydrat verloren beim Glühen 0,210 Grm. Wasser und hinterliefsen 0,991 Grm. Oxydoxydul. Diese Verbindung enthielt demnach:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
C̈o	82,81	1	82,19
Ḣ	17,00	2	17,81
	99,81		100,00.

Charakter des Kobaltoxyds in seinen Verbindungen.

Winkelblech hat zuerst die Frage aufgestellt, ob das Kobaltoxyd eine salzfähige Basis sey, also mit dem Eisenoxyd, der Thonerde etc. in eine Klasse gehöre.

Nur die Essigsäure löst das Hydrat auf, ohne es zu reduciren, denn kaustische oder kohlensaure Alkalien bringen in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Das Kobaltoxydacetat kann auf keine Weise zur Trocknifs gebracht werden, ohne sich entweder zu zersetzen oder reducirt zu werden. Im Wasserbade bis zur Trocknifs verdunstet, behielt der Rückstand seine braune Farbe und legte sich mit Glasglanz an die Schale, bei abermaligem Auflösen aber bildete sich eine rothe Lösung, die durch Kali blau gefällt wurde, folglich ein Oxydulsalz enthielt, und ein brauner Niederschlag blieb zurück. Bei diesen Versuchen wurde der Zutritt des Lichtes so viel als möglich abgehalten, weil Winkelblech ihm die Reduction zuschreiben zu müssen glaubt. Ver*suche im* Vacuum, mit derselben Vorsicht angestellt, er-

gaben ganz dieselben Resultate. Durch Kochen wird die Lösung des Oxydhydrats in Essigsäure sogleich zersetzt, indem sich wieder das Hydrat abscheidet und die Flüssigkeit entfärbt wird.

Wenn das Hydrat mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure übergossen wird, so löst es sich sehr langsam auf, gewöhnlich ohne dafs man eine Gasentwicklung wahrnimmt. In einer solchen Lösung wird jedoch niemals durch kaustisches Kali ein brauner Niederschlag hervorgebracht, was doch geschehen müfste, wenn er ein Kobaldoxydsalz enthielte; die Fällung ist vielmehr blau, mit einem sehr schwachen Stich in's Grüne, wie sie immer in einer Oxydulsalzlösung ist, die nicht ganz rein von überschüssigem Sauerstoff ist, geht aber nach längerem Stehen in's Olivengrüne über. Nur bei zwei Versuchen, einem mit Schwefelsäure und einem mit Salpetersäure, fand ich nach einigen Tagen eine geringe Gasmenge entwickelt, die in reinem Sauerstoff bestand. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dafs das Oxyd reducirt wird, und der freiwerdende Sauerstoff von der Flüssigkeit absorbirt bleibt. Diese Ansicht findet darin eine Bestätigung, dafs man den Sauerstoff durch Hineinleiten von Wasserstoffgas gänzlich verdrängen kann, so dafs eine reine Oxydullösung zurückbleibt, während man doch wohl eine Reduction des Oxyds durch Wasserstoff bei dieser Temperatur nicht annehmen kann. Auch durch längeres Kochen kann man die Lösung ganz von Sauerstoff befreien. Wendet man hierzu eine Lösung von salpetersaurem Kobalt an, so mufs man Sorge tragen, dafs dieselbe an den Rändern nicht zur Trocknifs kommt, wobei sie sich leicht wieder höher oxydiren kann.

Das Kobaltoxyd und die Oxydoxydule, auf trocknem Wege dargestellt, lösen sich nur sehr schwierig in Säuren; man kann daraus jedoch noch nicht schliefsen, dafs das Oxyd gar keine Verbindungen mit denselben

eingeht, da auch andere, demselben Typus angehörige Oxyde, wie die Thonerde, das Eisenoxyd etc., nach dem Glühen nur sehr schwer von Säuren gelöst werden.

Die Chlorwasserstoffsäure kann durchaus keine der höheren Oxydationsstufen des Kobalts auflösen, ohne sie zu reduciren; Winkelblech hält eine Lösung ohne Reduction in der Kälte für möglich, doch findet in der Kälte immer eine Reduction unter Chlorentwicklung statt, Diese Reaction ist so empfindlich, dafs man durch sie schon findet, wenn ein Oxydul oder Oxydulhydrat die geringste Menge überschüssigen Sauerstoffs enthält. Man bemerkt oft schon einen Chlorgeruch und Bleichung von Pflanzenfarben, wenn das Hydrat noch nicht im geringsten bräunlich aussieht; Winkelblech scheint deshalb die Reduction als nicht stattfindend angenommen zu haben, weil, wenn man Oxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung durch Kali schmutzig gefällt wird. Diefs beruht aber einfach auf der Anwesenheit des in der Flüssigkeit absorbirten Chlors; wird diefs durch Auskochen oder Hindurchleiten von Wasserstoffgas entfernt, so entsteht durch Kali ein rosenrother Niederschlag.

Eine Kobaltsolution scheint, denselben Umständen wie eine Eisenlösung anheimgegeben, keinen Alaun zu bilden. Der entscheidendste Versuch, den ich hierüber anstellte, war folgender. Schwefelkobalt und Schwefeleisen wurden, mit einander gemischt, mit Salpersäure übergossen und an einem mäfsig warmen Ort dem Zutritt der Luft ausgesetzt, die in einem chemischen Laboratorium immer Ammoniakdämpfe enthält. Auf diese Weise konnte sich das schwefelsaure Eisen und Kobaltsalz im Momente seiner Bildung mit dem Ammoniak verbinden. Nach längerer Zeit fanden sich in der Lösung schöne Krystalle, von denen die einen grofse Octaëder von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak, die anderen rechtwinklige Säulen aus dem zwei- und eingliedrigen Systeme waren, und aus schwefelsauren Kobaltoxyd-Am-

moniak bestanden. Es ist mir nie gelungen diefs Salz zur Analyse zu erhalten; denn die wenigen Male, wo ich es durch Krystallisation bei sehr langsamen Erkalten erhielt, verwandelte es sich immer, wenn ich es umkrystallisiren wollte, in das bekannte Kobaltoxydul-Ammoniaksulphat. Bei dem oben angeführten Versuch hatten beide Lösungen fast dieselbe Concentration, da die Atomgewichte des Kobalts und Eisens einander sehr nahe liegen. Ob ein Kobaltalaun überhaupt nicht existirt, mufs noch dahingestellt bleiben.

Kobaltsäure.

Enthält eine Kobaltsolution so viel Ammoniaksalz, dafs sie durch kaustisches Ammoniak nicht gefällt wird, und man übersättigt sie mit Ammoniak, so nimmt sie bei Luftzutritt nach kurzer Zeit eine rothbraune, höchst intensive Farbe an. Dieselbe Lösung bildet sich, wenn der durch Ammoniak hervorgebrachte grüne Niederschlag mit einem Ammoniaksalz, oder wenn ein Kobaltsalz mit Ammoniak übergossen wird. Gmelin [1]) glaubte, nach der Menge des absorbirten Sauerstoffs, in diesen Verbindungen eine Kobaltsäure annehmen zu müssen, deren Sauerstoffgehalt gröfser wäre, als der des Oxyds. Dingler [2]) versuchte diesen Gehalt zu bestimmen, und schlofs, die Kobaltsäure bestände aus einem Atom Kobalt und zwei Atomen Sauerstoff, weil er aus der braunen Lösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein Schwefelkobalt fällte, in welchem er ein Atom Kobalt und zwei Atome Schwefel fand. Dingler erhielt aus salpetersaurem Kobaltoxydul mit Ammoniak unter der Luftpumpe ein krystallisirtes Salz, das sich aber wegen seiner Zerfliefslichkeit wenig zur Analyse eignet. Winkelblech [3])

1) Schweigger's Journal, XXXVI, S. 228. Gmelin's Lehrbuch, I, S. 1198.

2) Kastner's Archiv, XVIII S. 250.

3) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 263.

führt sehr viele Gründe an, um die Annahme von der Existenz einer Kobaltsäure zu vernichten; die von ihm beigebrachten Thatsachen zeigen aber nicht hinreichend, wie man sich die Reactionen und die Zusammensetzung der rothen Lösungen zu denken habe, besonders erklären sie ihre Entstehung nicht. Das merkwürdigste Factum bei ihrer Bildung ist die eingetretene Oxydation, eingeleitet durch Anwesenheit einer starken Base. Eine solche Oxydation kann man sich nicht wohl anders vorstellen, als wenn die gebildete Oxydationsstufe die Rolle einer Säure zu übernehmen im Stande ist. Winkelblech ist der Meinung, das Kobaltoxyd sey mit einer Säure in jenen Lösungen verbunden, bei welcher Annahme aber die Oxydation sehr wunderbar bleibt.

In der That aber kann das Kobaltoxyd sich mit Basen verbinden. Dafs diefs auf trocknem Wege möglich ist, hat schon Hefs gezeigt, es bildet sich beim Schmelzen mit kaustischem Kali eine braune durchscheinende Masse, aus der aber das Kobaltoxyd sich ziemlich leicht wieder ausscheidet. In einer Lösung von kaustischem Kali ist sowohl Kobaltoxyd, als das Hydrat desselben völlig unlöslich, aber im *status nascenti* läfst sich eine Lösung bewirken. Digerirt man vollkommen reines Kobaltoxydulhydrat mit kaustischem Kali in einer Atmosphäre von Wasserstoff, so bleibt das Kali vollkommen farblos. War das Hydrat etwas höher oxydirt oder läfst man atmosphärische Luft hinzutreten, so färbt sich in kurzer Zeit das Kali intensiv blau. Man hat früher diese Lösung als eine Verbindung von Kali mit Kobaltoxydul angesehen, was schon nach dem Gesagten nicht möglich ist. Ein directer Beweis für die Existenz des Kobaltoxyds in dieser Lösung ist aber, dafs durch anhaltendes Kochen die Lösung einen braunen Niederschlag fallen läfst, was auch geschieht, wenn man das Kali durch Kohlensäure sättigt. Das Kobaltoxyd fungirt also als Säure, aber als eine schwächere, als die Kohlensäure.

Aus diesen Thatsachen lassen sich alle hierher gehörige Erscheinungen vollkommen erklären. Wird nämlich das Oxydulhydrat an der Luft mit überschüssigem Kali gekocht, so löst sich zuerst Oxyd auf, die Lösung zersetzt sich aber durch längeres Kochen, das Oxydulhydrat mischt sich mit dem Oxydhydrat und färbt sich dadurch schmutzig. Bringt man etwas sauerstoffhaltige Kobaltlösung in eine Wasserstoffatmosphäre, fällt sie durch Kali und digerirt sie mit einem Ueberschufs des Fällungsmittels, so bildet sich eine blaue Lösung, und die anfangs etwas schmutzige Farbe des Niederschlags geht in eine reine rosenrothe über, indem alles im Niederschlage erhaltene Oxydkali gelöst wird, und der Niederschlag wird wieder schmutzig. Diefs ist der Grund des oben erwähnten Factums, dafs man einen etwas sauerstoffhaltigen Kobaltniederschlag, der sich gewöhnlich bei Luftabschlufs lange blau erhält, nicht in einer Wasserstoffatmosphäre waschen kann, ohne seine Farbe zu verändern.

Ganz derselbe Procefs, wie in der Wärme, tritt auch, freilich langsamer, in der Kälte ein, wenn man Kobaltoxydulhydrat, mit kaustischem Kali übergossen lange Zeit der Luft ausgesetzt läfst. Das Kalikobaltoxyd, welches gebildet wird, zersetzt sich wiederum, und so geht der Niederschlag von oben her in einen braunen über. Bis auf diese Weise eine Portion Hydrat vollkommen verwandelt ist, vergehen mehrere, Monate. Ich habe auf diese Weise zwei Quantitäten Kobaltoxydulhydrat oxydirt; die Verwandlung des einen war nach fünf, die des anderen nach sieben Monaten vollendet. Die lange Dauer dieses Processes mufs dem Umstande zugeschrieben werden, dafs man während desselben die Substanz nicht umschütteln darf, wenn man sich nicht des Vortheils begeben will, an der Veränderung der Farbe die der Substanz zu erkennen.

I. 0,869 Grm. der ersteren Quantität gaben, in einer

Glasröhre erhitzt, 0,154 Grm. Wasser und 0,698 Grm. Oxydoxydul, also 0,721 Grm. Oxyd.

II. 0,796 Grm. der zweiten Quantität gaben 0,140 Grm. Wasser und 0,636 Grm. Oxydoxydul, oder 0,657 Grm. Oxyd.

Die Verbindung enthält also auf 100 Theile:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
$\dddot{C}o$	82,85	82,78	1	82,19
$\dot{H}$	17,72	17,58	2	17,81
	100,57	100,36		100,00.

Das so gebildete Kobaltoxydhydrat hat also dieselbe Zusammensetzung, wie das von Hefs untersuchte Die Oxydation der durch Kali oder Ammoniak an der Luft dargestellten Niederschläge beruht ebenfalls auf einer solchen Praedisposition. Die stärkere Basis, das Kali, verwandelt die basischen Salze schnell in das Hydrat, so dafs das Oxyd gar keinen oder doch nur wenig überschüssigen Sauerstoff aufnimmt. Bei der schwächeren Basis, dem Ammoniak, hingegen, geht diese Verwandlung so langsam vor sich, dafs das Alkali unterdefs eine höhere Oxydation praedisponirt und dann in die Verbindung mit eingeht. Die durch Ammoniak bei Luftzutritt erhaltenen grünen Niederschläge sind daher Gemische aus dem Oxydulhydrat und einer Verbindung des Oxyds mit Ammoniak. Sie verlieren durch Digestion mit Ammoniak jede Spur von Säure, enthalten dann aber Ammoniak. Erhitzt man einen solchen Niederschlag, so entwickelt er Wasser, Stickstoff und unzersetztes Ammoniak, während das Kobalt zum Theil reducirt wird, so dafs es nachher pyrophorisch wirkt. Das Kobaltoxyd-Ammoniak tingirt sehr stark, denn gewöhnlich sieht man nicht das Geringste vom rosenrothen Hydrat. Wendet man aber eine sauerstoffhaltige Kobaltlösung an, die man *mit Kali* fällt, so bemerkt man gewöhnlich, dafs die letz-

tere Farbe vorherrscht. Der sich hier bildende Niederschlag enthält ebenfalls Kobaltoxyd und Kali, aber weniger vom letzteren, als die blaue Kali-Kobaltoxydlösung, denn durch Digestion mit überschüssigem Kali verwandelt es sich in diese und geht deshalb leicht in Kobaltoxydhydrat über. Eine quantitative Bestimmung dieser Kobaltverbindungen ist nicht anzustellen möglich, weil man es immer noch mit Gemischen zu thun hat. Die Bildung des Oxydulhydrats kann man nicht ganz unterdrücken, selbst wenn man die Oxydation sehr befördert, und das einmal fertig gebildete Oxydulhydrat geht weit schwerer in Oxyd über, als die ursprünglichen basischen Salze. Durch diese Betrachtungen glaube ich alle bei der Fällung mit Kali oder Ammoniak eintretenden Erscheinungen genügend erklärt zu haben.

Durch die Existenz dieser Art von Verbindungen erklärt sich also die durch Praedisposition einer starken Basis eingetretene Oxydation. Um mir nun eine bestimmte Verbindung zur analytischen Untersuchung zu verschaffen, übergofs ich trockne Kobaltsalze mit kaustischem Ammoniak. Das Salz verwandelte sich in einen dunkelgrünen Niederschlag, und gab eine braune Lösung, die in dickeren Schichten fast undurchsichtig war, aber nach kurzem Stehen an der Luft die schöne rothe Farbe des Burgunder Weines annahm, im Maafse, als das freie Ammoniak zur Lösung verbraucht wurde, oder verdampfte. Ein neuer Zusatz von Ammoniak brachte die braune Farbe wieder hervor. Nachdem die Lösung längere Zeit der Luft oder einem Sauerstoffstrom ausgesetzt gewesen war, wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Hier verdampfte das freie Ammoniak, so dafs die Flüssigkeit nachher vollkommen neutral reagirte. War zur Darstellung salpetersaures Kobaltoxydul angewandt, so zeigte sich hierbei das schon von Dingler und Winkelblech dargestellte krystallisirte Salz; andere Salze gaben niemals krystallinische *Structur, selbst wenn sie* bis zur Trocknifs verdunsteten.

Lösungen, die auf die angegebene Art dargestellt worden waren, wurden beim Kochen vollkommen zersetzt, und schieden ein braunes Pulver ab, während die Flüssigkeit so gut wie farblos wurde, wenn sie nicht etwas unverändertes Oxydulsalz aufgelöst enthielt. Durch kaustisches Kali entstand darin sogleich ein brauner Niederschlag, der bei hinreichender Quantität des Fällungsmittels alles Kobalt aus der Lösung entfernt hatte, während die überstehende Flüssigkeit in der Kälte langsam, in der Wärme schneller farblos wurde.

Die Analysen, welche ich mit diesen Verbindungen anstellte, konnten natürlich nur das relative Verhältnifs des Kobaltoxyds zum Ammoniak und zur Säure angeben, ohne nachzuweisen, ob und wie viel Wasser in die Verbindung gehöre. Diese Bestimmungen sind aber schon hinreichend, um das Wesen dieser Verbindungen kennen zu lehren. In einen Glaskolben wurde kaustisches Kali gegeben, dann die zu untersuchende Flüssigkeit hineingegossen, und der Kork schnell geschlossen. Dieser war von einer Röhre durchbohrt, welche nach einander mit zwei Apparaten verbunden war, wie sich deren Will und Varrentrapp bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts organischer Substanzen bedienen. Der erste Apparat enthielt nur so viel Salzsäure, als nöthig war, um die beiden, vom unteren Ellipsoid ausgehenden Röhren zu sperren, der zweite wurde wie bei der organischen Analyse gefüllt. Diese Vorsicht war nöthig, wenn nicht das sich reichlich entwickelnde Ammoniak in Form von Salmiak als Nebel entweichen sollte, ein Uebelstand, den ich bei Anwendung eines Salzsäure-Apparats immer wahrnahm, der aber bei der organischen Analyse bei der geringen Quantität des entweichenden Ammoniaks nicht auftritt. Der erste Apparat aber enthielt deshalb wenig Säure, weil er sich durch das, aus dem Kolben überdestillirende Wasser nachher mehr füllt. Der Kolben wurde nun allmälig erwärmt, so stark es geschehen konnte, ohne dafs Salmiaknebel entwichen. War die

Flüssigkeit endlich zum Kochen gekommen, so geschah die Ammoniakabsorption sehr leicht und vollständig. Nur kann zuweilen ein Zurückspritzen der Salzsäure stattfinden, was aber von keiner Bedeutung ist, da etwa in den Kolben gerathene Salmiaktheilchen durch das im Ueberschufs anwesende Kali immer wieder zersetzt werden. Der braune Niederschlag wurde dann gewaschen, geglüht, und als Kobaltoxydoxydul in Rechnung gebracht. Die Bestimmung der Säure geschah aus der abfiltrirten Flüssigkeit, der des Ammoniaks durch Chlorplatin als Platin, ganz wie bei der von Will und Varrentrapp vorgeschlagenen Methode. Drei zu verschiedenen Malen aus schwefelsaurem Kobaltoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellte, schön rothe Lösungen, welche alle genannten Reactionen zeigten, gaben folgende Resultate:

I. Eine Portion gab 0,108 Grm. Oxydoxydul, 0,636 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,526 Grm. Platin, also 0,111 Grm. Kobaltoxyd, 0,219 Grm. Schwefelsäure und 0,139 Grm. Ammoniumoxyd.

II. Eine zweite Portion gab 0,192 Grm. Oxydoxydul, 1,090 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,937 Grm. Platin, also 0,198 Grm. Oxyd, 0,375 Grm. Schwefelsäure und 0,937 Grm. Ammoniumoxyd.

III. Eine dritte Portion gab 0,140 Grm. Oxydoxydul, 0,808 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,684 Grm. Platin, also 0,144 Grm. Oxyd, 0,278 Grm. Schwefelsäure und 0,172 Grm. Ammoniumoxyd. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	Gefunden.			Atome.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
$\dot{\dot{C}}o$	23,67	24,12	24,22	1	23,86
$\dot{\dot{S}}$	46,69	45,67	46,80	4	46,07
$\dot{N}H^4$	29,64	30,21	28,98	4	30,07
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Zur Analyse des salpetersauren Salzes wandte ich die krystallisirte Substanz aus dem schon von Winkelblech angeführten Grunde nicht an, dafs sie beim Auflösen immer Kobaltoxydhydrat zurückläfst. Der Versuch wurde deshalb auch mit einer über Schwefelsäure abgedampften Lösung angestellt, und unterschied sich nur dadurch vom vorigen, dafs statt des kaustischen Kalis kaustischer Baryt zur Fällung angewandt wurde. Das gefällte Kobaltoxydhydrat mufs dann aber sehr schnell gewaschen werden, damit sich nicht kohlensaurer Baryt durch den Luftzutritt bilde und mit dem Niederschlag menge. Am besten übergiefst man denselben im Kolben einige Male mit warmem Wasser, schliefst das Gefäfs, läfst absetzen und decantirt, worauf man den Niederschlag auf das Filtrum bringt. In der Lösung wird der freie kaustische Baryt durch Kohlensäure gefällt, und in der gelöst bleibenden Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und daraus der Salpetersäuregehalt berechnet.

Die Analyse ergab 0,2015 Grm. Oxydoxydul, 1,164 Grm. schwefelsauren Baryt und 1,029 Grm. Platin, also 0,208 Grm. Oxyd, 0,540 Grm. Salpetersäure, 0,273 Grm. Ammoniumoxyd. Es wurde nur diese eine Analyse angestellt, weil ihre Resultate mit denen der drei vorhergehenden übereinstimmen; sie ergiebt nämlich:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
$\dddot{C}o$	20,37	1	20,54
$\ddot{N}$	52,89	4	53,58
$\dot{N}H^4$	26,74	4	25,88
	100,00		100,00.

Die in den angeführten Analysen vorkommenden Abweichungen sind der Schwierigkeit ihrer Ausführung zuzuschreiben, doch aber stellen sie die Zusammensetzung der Lösungen unzweifelhaft dahin fest, dafs die Menge

der

der Säure gerade hinreicht, um das in ihnen enthaltene Ammoniumoxyd zu sättigen, so dafs sie also nicht aus einer Verbindung von Ammoniumoxydsalzen mit Kobaltoxydsalzen bestehen können, sondern wohl aus Ammoniumoxydsalzen mit Kobaltoxydhydrat, worin dann das Kobaltoxyd die Rolle der Säure spielen mufs, weil es durch die Prädisposition starker Basen gebildet wird.

Vermischt man die Lösung mit einer gröfseren Menge eines Ammoniumoxydsalzes, so bleibt das Kobaltoxyd darin so aufgelöst, dafs es durch Kochen nicht abgeschieden werden kann. Durch diese Eigenschaft erklären sich wohl die Abweichungen in den Angaben, welche verschiedene Chemiker über diese Lösungen gemacht haben. Hefs hatte bestimmt eine gröfsere Menge Ammoniumoxydsalz in seinen Lösungen, als zur chemischen Verbindung gehört; denn nach ihm scheidet sich weder aus der concentrirten, noch aus der verdünnten Lösung beim Kochen etwas ab. Durch hinreichenden Zusatz von Ammoniaksalz kann man diefs in der That erreichen, dann giebt auch kaustisches Kali, selbst bei fortgesetztem Kochen, keinen Niederschlag, wenn es nicht in sehr grofser Menge zugesetzt worden ist. Das Kali wird dann nämlich nur verbraucht, um das überschüssige Ammoniumoxydsalz zu zersetzen, während die Kobaltoxydverbindung unangegriffen bleibt; sobald aber diese Zersetzung vollkommen eingetreten ist, bildet sich ein brauner Niederschlag bei weiterem Zusatz von Kali. Das Kalisalz, welches durch die Zersetzung des Ammoniumoxydsalzes im Anfang des Processes entsteht, geht nicht in die Verbindung ein, so dafs sich eine Verbindung von Kobaltoxyd mit einem Kalisalz bildet, man kann vielmehr sehr gut die fortschreitende Zersetzung beobachten. Zuerst nämlich bildet sich das Kalisalz, das bei längerem Stehen aus der rothen Lösung farblos krystallisirt; bei weiterem vorsichtigen Zusatz von kaustischem Kali und gelindem Erwärmen fängt die Lösung an sich violett und endlich

blau zu färben. Die so entstandene blaue Flüssigkeit ist wieder das oben erwähnte Kalikobaltoxyd, denn durch längeres Kochen oder Hindurchleiten von Kohlensäure scheidet sich daraus wieder braunes Kobaltoxydhydrat ab.

Die durch Ammoniak eingeleitete Oxydation der Kobaltoxydsalze ist ungemein beständig, selbst bei langem Erhitzen verlieren die Lösungen keinen Sauerstoff. Wenn man sie zur Trocknifs verdampft und das darin löslich Bleibende wieder auflöst, so enthält diefs noch immer Kobaltoxyd, wovon man sich durch die schmutzige Farbe der Niederschläge durch kaustisches Kali überzeugen kann. Winkelblech giebt an, dafs die Lösungen beim Eintrocknen und Glühen freies Ammoniak entwickeln, ein neutrales Ammoniaksalz sublimiren und neutrales Kobaltoxydulsalz zurücklassen. Diefs läfst sich aus der angeführten Zusammensetzung leicht ableiten, es zerlegt sich nämlich $\ddot{Co} + 4\dot{N}H^4\ddot{S}$ in $2\dot{Co}\ddot{S}$, $2\dot{N}H^4\ddot{S}$ und $2\dot{N}H^3$, während 1 Atom Sauerstoff entweicht. Aus dieser Zersetzung hat Winkelblech ganz richtig geschlossen, dafs, wenn die Lösungen das Kobaltoxyd als Basis enthalten, die Salze stark basisch seyn müfsten. Die Reduction geschieht nur schwer vollständig, so lange noch eine Spur von Ammoniaksalz in der Substanz ist, giebt sie mit Kali keinen rein rothen Niederschlag. Wenn man daher aus einer Lösung, die man durch Ammoniak von darin enthaltenem Eisen etc. befreit hat, alles Oxyd vollkommen entfernen will, so ist es bei gröfseren Mengen immer am zweckmäfsigsten, die erhitzte Masse aufzulösen, mit kaustischem Kali zu kochen, auszuwaschen und wieder in Salzsäure unter Erhitzen aufzulösen, wodurch die Reduction ziemlich schnell vollendet wird.

Ein Rückblick auf die betrachteten Kobaltoxyde zeigt uns dieselben in nicht so abnormen Atomenverhältnissen zusammengesetzt, wie es anfänglich scheint. Bezieht man

nämlich die Zusammensetzung immer auf 6 Atome Metall, so besteht:

das Oxydul aus	6	At.	Kobalt	und	6	At.	Sauerstoff
das Oxyduloxyd aus	6	-	-	-	7	-	-
das Oxydoxydul	6	-	-	-	8	-	-
das Oxyd	6	-	-	-	9	-	-

oder, wenn man das Oxydul als aus $\dot{Co}$, das Oxyd aber aus $Co\,O^{1\frac{1}{2}}$ zusammengesetzt ansieht so enthält:

das Oxyduloxyd $Co\,O^{1\frac{1}{2}} + 2\,Co\,O$

das Oxydoxydul $2\,Co\,O^{1\frac{1}{2}} + Co\,O$.

Die ganze Reihe der angeführten Verbindungen aber ist in Kurzem folgende:

Olivengrünes Pulver, erhalten durch Erhitzen von Kobaltoxydulhydrat oder Carbonat	$\dot{Co}$
Rosenrother Niederschlag durch kaustisches Kali in einer Oxydullösung	$\dot{Co}\dot{H}$
Blauer Niederschlag durch Kali oder Ammoniak	basisches Salz
Grüner Niederschlag durch Ammoniak bei Luftzutritt: Mischung aus	$\ddot{\dot{C}}o\dot{N}\dot{H}^4$ u. $\dot{Co}\dot{H}$
Schwarzes Pulver durch Glühen von $\dot{Co}$, $\dot{Co}\dot{H}$ und den Carbonaten bei Luftzutritt	$Co^6\,O^7$
Schwarzes Pulver durch Glühen von Oxyd oder Oxydhydrat, oder salpetersaurem Kobaltoxydul	$\dot{Co}\ddot{\dot{C}}o$
Grauschwarzes Pulver durch gelindes Erhitzen des Oxydulnitrats	$\ddot{\dot{C}}o$
Brauner Niederschlag durch chlorigsaure Alkalien in Oxydullösung	$\ddot{\dot{C}}o\dot{H}^2$ / $\ddot{\dot{C}}o\dot{H}^3$
Brauner Niederschlag, entstanden aus $\dot{Co}\dot{H}$ und $\dot{K}$ bei Luftzutritt	$\ddot{\dot{C}}o\dot{H}^2$
Brauner Niederschlag durch $\dot{K}$ in den	

ammoniakalischen Oxydlösungen, oder durch Kochen derselben $\ddot{C}o\dot{H}^3$

Lösungen der Kobaltoxydulsalze in Ammoniak bei Luftzutritt $\ddot{C}o\dot{H}^7 + 4\dot{N}H^4Ac.$

Kobaltoxydcarbonate.

I.

Eine Lösung von kohlensauren Alkalien erzeugt in Kobaltoxydullösungen einen rosenrothen Niederschlag, der aber nicht den Stich in's Fleischrothe zeigt, wie ein durch kaustisches Kali erhaltener. Werden dieselben Lösungen warm angewandt, so entsteht ein violetter oder ein blauer Niederschlag; dieser, wenn das kohlensaure Alkali im Ueberschufs vorhanden war, jener, wenn ein solcher Ueberschufs nicht zugegen ist, niemals aber ein rosenrother. Winkelblech [1]) giebt gerade umgekehrt an, dafs der in der Kälte erhaltene Niederschlag blau, der in der Wärme rosenroth sey, und fügt noch hinzu, der in der Wärme erhaltene sehe aus, wie der durch kaustisches Kali in der Wärme dargestellte, so dafs seine Angabe nicht auf einem blofsen Schreib- oder Druckfehler beruhen kann. Wie er daher zu diesem Irrthum gekommen ist, ist schwer zu begreifen.

Da sich die Farbe des in der Kälte dargestellten Niederschlags leicht in's Violette zieht, wenn er bei Luftzutritt gewaschen wird, so stellte ich ihn in einer Wasserstoffatmosphäre dar, fand aber keine andere Zusammensetzung wie Winkelblech, so dafs die Farbenveränderung nicht der Oxydation, sondern einem beginnenden Uebergang in das unten zu beschreibende blaue Carbonat zuzuschreiben ist. Winkelblech's Analyse mufs nothwendig mit einem kalt dargestellten Niederschlage angestellt seyn, da die in der Wärme durch

1) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 152.

kohlensaures Kali erhaltenen nie dieselbe Zusammensetzung haben.

Von der Substanz, welche ich untersuchte, gaben, 0,387 Grm. in einer Glaskugel erhitzt, nach Ueberleitung von atmosphärischer Luft, 0,2805 Grm. Kobaltoxydul-oxyd, 0,052 Grm. Wasser und 0,062 Grm. Kohlensäure, die in kaustischem Kali aufgefangen wurde. Die Zusammensetzung der Substanz war also:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Winkelblech.
Ċo	70,03	5	70,04	70,112
C̈	16,02	2	16,52	16,123
Ḣ	13,43	4	13,44	13,510
	99,48		100,00	99,745.

Aus dieser Zusammensetzung läfst sich eine wahrscheinliche Formel nicht aufstellen. In der, welche Berzelius angiebt [1]), hat derselbe 1 Atom Wasser übersehen; seine Formel $2\dot{Co}\ddot{C}+3\dot{Co}\dot{H}$ würde der für das kohlensaure Zinkoxyd passenden analog seyn, dieſs enthält aber ein Atom Wasser weniger, als das kohlensaure Kobaltoxydul.

II.

Wird der Niederschlag in Wasser suspendirt und Kohlensäure hindurchgeleitet, so löst er sich vollkommen auf, enthielt er aber etwas höheres Oxyd beigemischt, so bleibt dieſs als Oxydhydrat mit brauner Farbe zurück. Die Lösung ist rosenroth. Eine kleine Menge kaustischen Kalis sättigt die Kohlensäure in der Lösung und fällt daraus das rosenrothe Carbonat. Eine gröſsere Menge fällt den Niederschlag blau, indem dadurch ein basisches Salz entsteht, das später in das Hydrat übergeht, und also wieder rosenroth wird. Durch Kochen wird aus dieser Lösung ein groſser Theil der Kohlensäure ausgetrieben, und es fällt ein rosenrothes Pul-

1) Lehrbuch, IV, S. 459.

ver zu Boden, dessen Zusammenschmelzung sich aus folgenden Analysen ergiebt:

I. 0,304 Grm. Substanz gaben, in einer Glaskugel erhitzt, 1,042 Grm. Wasser, 0,050 Grm. Kohlensäure und 0,220 Grm. Oxyduloxyd.

II. 0,620 Grm. aus einer anderen Darstellung gaben 0,082 Grm. Wasser, 0,108 Grm. Kohlensäure und 0,448 Grm. Oxyduloxyd. In hundert Theilen enthält also die Substanz:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Ċo	69,63	69,67	5	70,04
C̈	16,44	16,29	2	16,52
Ḣ	13,81	13,23	4	13,44
	99,88	99,19		100,00.

Auf diese Weise bildet sich also dasselbe Carbonat, wie durch Fällung mit kohlensauren Alkalien. Berzelius hatte [1]) die, gewifs sehr wahrscheinliche, Vermuthung aufgestellt, dafs sich durch Kochen der kohlensauren Lösung, wie bei der Magnesia, ein neutrales Carbonat bilden würde. Diese Vermuthung hat sich also nicht bestätigt.

III.

Durch kohlensaures Ammoniak entsteht in einer Kobaltoxydullösung nur ein geringer Niederschlag von rosenrother Farbe, der sich im Uebermaafs des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Durch Kochen fällt aus dieser Lösung ein eben solcher Niederschlag, während sich die Lösung färbt. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist dieselbe wie die des oben beschriebenen, denn:

0,384 Grm. gaben, in einer kleinen Retorte erhitzt, 0,050 Grm. Wasser und 0,271 Grm. Kobaltoxydul blieben zurück. Die Kohlensäure wird aus dem Verluste bestimmt. Also:

1) Ebendaselbst.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Ċo	70,57	5	70,04
C̈	16,41	2	16,52
Ḣ	13,02	4	13,44
	100,00		100,00.

IV.

Eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron bringt in einer Kobaltlösung einen rosenrothen Niederschlag hervor, von dem unten die Rede seyn wird; die Lösung bleibt auch rosenroth und läfst durch Kochen einen eben so gefärbten Niederschlag fallen, während sie sich entfärbt. Setterberg stellte diesen Niederschlag dar, indem er unmittelbar die Lösungen von Natroncarbonat und dem Kobaltsalze mischte und zusammen kochte. Meine Analysen ergaben folgende Werthe:

I. 0,561 Grm. gaben 0,095 Grm. Kohlensäure, 0,077 Grm. Wasser und 0,408 Grm. Kobaltoxyduloxyd.

II. 0,500 Grm. gaben 0,066 Grm. Wasser, 0,082 Grm. Kohlensäure und 0,362 Grm. Oxzduloxyd.

III. 0,333 Grm. gaben 0,044 Grm. Wasser, 0,055 Grm. Kohlensäure und 0,242 Grm. Oxyduloxyd.

Diefs entspricht folgenden Zahlen:

	Gefunden.				Atome.	Berechn.
	I.	II.	III.	Setterb.		
Ċo	70,05	69,90	70,27	70,41	5	70,04
C̈	16,93	16,40	16,51	16,23	2	16,52
Ḣ	13,72	13,20	13,21	13,36	4	13,44
	100,70	99,50	99,99	100,00		100,00

V.

Der durch Natroncarbonat erhaltene Niederschlag kann deshalb nicht in einer Atmosphäre von Wasserstoff dargestellt werden, weil dieser einen Theil der Kohlensäure aus dem Bicarbonat austreibt. Ein zweiter Uebel-

IV. 1,304 Grm. in einem Platintiegel bei Luftzutritt erhitzt, hinterliefsen 0,966 Grm. Oxyduloxyd. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.				Atome.	Berechn.
	I.	II.	III.	IV.		
Ċo	72,39	72,15	72,12	71,55	4	72,13
C̈	10,46	10,30	9,64	—	1	10,57
Ḣ	17,15	17,55	18,03	—	4	17,30
	100,00	100,00	99,79			100,00

Zuweilen behält der durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhaltene Niederschlag eine violette Farbe. Dieſs geschieht, wenn nur eine geringe Menge des Fällungsmittels zugegen ist. Er besteht dann aus einem Gemisch des blauen und des unter I. beschriebenen rosenrothen Carbonats; denn die durch seine Analysen erhaltenen Zahlen stimmen nicht mit einander überein, und liegen zwischen denen der genannten Carbonate. Aus der röthlichen Farbe dieses Niederschlags ist wohl die Angabe von Winkelblech zu erklären, dafs eine Kobaltlösung durch kohlensaures Natron im Kochen rosenroth gefällt wird.

Das Kobaltoxydul giebt also mit der Kohlensäure drei verschiedene Salze, alle von sehr ungewöhnlicher Zusammensetzung, nämlich bestehend aus $\dot{C}o^5\ddot{C}^2\dot{H}^4$, $\dot{C}o^4\ddot{C}^2\dot{H}^5$ und $\dot{C}o^4\ddot{C}\dot{H}^4$; alles Verhältnisse, welche die Aufstellung einer bequemeren Formel nicht erlauben. Sowohl diese Carbonate, als auch die oben beschriebenen, durch verschiedene Reactionen erhaltenen Verbindungen zeigen eine gröfsere Mannichfaltigkeit, als wir sie bei anderen Metallen zu sehen gewohnt sind. Vielleicht finden dieselben Unterschiede auch bei diesen, wie beim Kobalt statt, aber bei letzterem fällt das verschiedene Aussehen der einzelnen Verbindungen leicht auf; die Unterschiede bei anderen Metallen entgehen uns, weil die Farbe der *verschiedenen* Verbindungen dieselbe ist.

VI. *Ueber die Titansäure; von Heinrich Rose.*

Die Titansäure zeigt nicht nur in ihren Verbindungen, sondern auch im freien Zustande so viele merkwürdige Eigenschaften, dafs sie ein genaueres Studium verdient. Ich habe seit längerer Zeit mehrere Untersuchungen mit derselben angestellt, von denen ich die bemerkenswerthesten hier mittheilen werde.

I. Ueber die verschiedenen Zustände der reinen Titansäure.

Wenn Titansäure in einer starken Säure, z. B. in Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist, so wird sie aus der mit Wasser verdünnten Auflösung durch Ammoniak vollständig, gefällt. Bekanntlich ist der Niederschlag sehr voluminös; er läfst sich sehr schwer, indessen vollständig aussüfsen. Zeigen sich im Waschwasser durch Reagentien keine Spuren jener Säuren mehr, in denen die Titansäure aufgelöst war, so ist auch diese so vollständig frei von ihnen, dafs bei ihrer Auflösung in verdünnter Schwefelsäure man durch salpetersaure Silberoxydauflösung und in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung erhält.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen vollständig in Säuren löslich; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es durchaus nothwendig, dafs die Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüfst, und dafs auch beim Trocknen derselben keine höhere Tempera-

tur angewandt worden sey; sie mufs deshalb über Schwefelsäure vollständig getrocknet werden. Hat man diese Vorsichtsmaafsregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig klar, und erscheint beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger opalisirend. Es bildet sich durch Aussüfsen der durch Ammoniak gefällten Titansäure durch heifses Wasser, oder beim Trocknen derselben vermittelst erhöhter Temperatur etwas von einer in Säuren nicht löslichen Modification der Titansäure.

Da bei der Behandlung des wasserfreien flüssigen Titanchlorids mit Wasser eine bedeutende Wärme entsteht, so ist die Auflösung desselben nicht klar, sondern trübe. Läfst man hingegen das Titanchlorid so allmählig sich vom Wasser auflösen, dafs jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Ist die durch Ammoniak gefällte Titansäure über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet worden, so ist sie Titansäurehydrat. Aber aufser Wasser enthält sie immer noch Ammoniak; freilich nur in geringer Menge. Den Ammoniakgehalt verliert sie indessen nicht durch das sorgfältigste Auswaschen mit kaltem Wasser. Glüht man das vollkommen ausgewaschene Titansäurehydrat, so entweicht mit den Wasserdämpfen auch Ammoniak. Ich habe die Menge desselben zu bestimmen gesucht, indem ich 7,670 Grm. des Hydrats in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzte und das Gas durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure leitete. Ich erhielt durch Platinchlorid unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln eine Fällung, die nach dem Glühen 0,7155 Grm. Platin hinterliefs, was 1,62 Proc. Ammoniak im Hydrate entspricht.

Es ist schwer den Wassergehalt im Titansäurehydrat zu bestimmen. Ich habe ungeachtet aller angewandten Mühe keine sicheren Resultate erhalten können. Die *mit* Ammoniak gefällte Titansäure wurde über Schwefel-

säure so lange getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, wozu ein langer Zeitraum erfordert wurde. Sie verlor dann ferner noch an Gewicht, wenn sie über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wurde. Die Wassermengen, die ich in mehreren Versuchen durch's Erhitzen des Hydrats erhielt, waren nicht dieselben. Ich erhielt 11,35; 12,41; 12,67 und 12,81 Proc. Wasser, und ohne Hülfe der Luftpumpe 15,00; 18,52 und 16,37 Procent. Von diesem Wassergehalte müssen indessen noch 2,47 Proc. Ammoniumoxyd (1,62 Proc. Ammoniak entsprechend) abgezogen werden, so dafs also das Titansäurehydrat im Hundert besteht aus:

2,47	Ammoniumoxyd
9,84	Wasser
87,69	Titansäure
100,00.	

Das Wasser enthält 8,75 Th., die Titansäure 34,82 Th. Sauerstoff; letztere also vier Mal so viel Sauerstoff, als das Wasser ($2\dot{T}i + \dot{H}$).

Wird das Titansäurehydrat beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so wird es schwärzlich. Diese schwärzliche Farbe könnte wohl einer anfangenden Reduction zugeschrieben werden, welche durch den Ammoniakgehalt hervorgebracht wird. Beim Zutritt der Luft geglüht, wird das Hydrat bräunlich, und die Stücke zeigen dann einen ziemlich starken Glanz.

Die mit Ammoniak gefällte Titansäure zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung, gleich dem Chromoxyd. Sie ist um so schwächer, je mehr die gefällte Titansäure mit heifsem Wasser ausgesüfst worden ist.

Diese Feuererscheinung findet statt, wenn auch die Titansäure beim Ausschlufs der Luft und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z. B. in Wasserstoffgas, geglüht wird. Beim Erhitzen beim Zutritt der Luft findet vor dem Eintreten der Feuererscheinung keine höhere

Oxydation, wie beim Chromoxyd, statt, obgleich ich aus einigen Versuchen schliefsen mufs, dafs es noch eine höhere Oxydationsstufe des Titans, als die Titansäure, geben kann [1]). Bisweilen, wenn die Titansäure lange erhitzt, aber nicht bis zum Glühen gebracht worden war, findet beim nachherigen Glühen keine Feuererscheinung statt.

Sowohl das Titansäurehydrat, als auch die über einer Spirituslampe geglühte Titansäure zeigen unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur, sondern erscheinen unter demselben glasartig.

Es ist bekannt, dafs die mit Ammoniak gefällte Titansäure nach dem Glühen aufhört in verdünnten Säuren auflöslich zu seyn, und dafs nur durch längere Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure sie sich in derselben auflöst.

Wenn Titansäure in Säuren aufgelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt worden ist, so kann bekanntlich die Titansäure durch's Kochen der Auflösung zum Theil, bisweilen auch vollständig gefällt werden. Es ist gleichgültig, ob hierbei eine durch Ammoniak gefällte Titansäure nach ihrer Auflösung in verdünnten Säuren angewandt wird, oder eine geglühte Titansäure nach ihrer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali,

1) Die merkwürdige Oxydation des Chromoxydhydrats zu Chromsuperoxyd, welche Hr. Krüger zuerst beobachtet hat, und welche vor der Feuererscheinung stattfindet, wenn das Chromoxydhydrat beim Zutritt der Luft erhitzt wird, ist eine Erscheinung, welche mit der Feuererscheinung selbst in keinem Zusammenhange steht. Denn letztere findet eben sowohl beim Zutritt der Luft statt, als auch wenn das Chromoxydhydrat beim Ausschlufs derselben, oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure- oder Wasserstoffgas geglüht wird. Sie erscheint dann ruhiger, als wenn das Glühen beim Zutritt der Luft stattgefunden hat, weil im letzteren Fall die Feuererscheinung mit einer Entwicklung von Sauerstoffgas, und daher mit einem Umherschleudern des Oxyds begleitet ist.

und Auflösung der geschmolzenen Masse, oder eine in Säuren bewirkte Auflösung von titansaurem Alkali, durch Schmelzung irgend einer Modification der Titansäure mit kohlensaurem feuerbeständigen Alkali erhalten, oder endlich eine Auflösung von Titanchlorid in Wasser; denn alle diese Auflösungen enthalten dieselbe Modification der Titansäure. Die Ausscheidung der Titansäure, welche in der Auflösung in Säuren als Base enthalten ist, erfolgt, indem sie durch das Wasser, das in diesem Falle als eine stärkere Base auftritt, gefällt wird. Derselbe Erfolg, der bei der Fällung des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxyds in der Kälte stattfindet, zeigt sich bei der Titansäure, dem Eisenoxyd und vielen anderen schwachen Basen erst beim Kochen.

Es glückt nicht, die Titansäure, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt ist, vollständig durch's Kochen zu fällen. Wohl aber geschieht dieſs, wie dieſs auch schon Berzelius vor längerer Zeit bemerkt hat, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, und die Auflösung verdünnt angewandt wird. Es gehört aber ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen. Eine solche gefällte Titansäure läſst sich mit reinem Wasser, auch mit heiſsem, vollständig aussüſsen, ohne dabei milchicht durch's Filtrum zu gehen, was bekanntlich bei der durch's Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit erhaltenen im hohen Grade der Fall ist.

Die durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure unterscheidet sich wesentlich von der durch Ammoniak niedergeschlagenen. Sie hat ihre leichte Löslichkeit in Säuren verloren, ähnelt dadurch der geglühten Titansäure, und ist, wie diese, besonders nur durch's Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Diese beiden Modificationen der Titansäure, die durch's Kochen und die durch Ammoniak aus den Auflösungen gefällte, verhalten sich zu einander, wie die *beiden bekannten Modificationen* des Zinnoxyds, auf wel-

che letztere Berzelius schon vor sehr langer Zeit aufmerksam gemacht hat. Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist dem aus seinen Auflösungen, namentlich aus der des Zinnchlorids, durch Ammoniak niedergeschlagenen Zinnoxyd in seiner leichten Auflöslichkeit in verdünnten Säuren ähnlich, und unterscheidet sich nur besonders dadurch von ihm, dafs es sich vollkommen durch Wasser aussüfsen läfst, was beim Zinnoxyde nicht der Fall ist, das beim Auswaschen sich aufzulösen anfängt. Die durch's Kochen gefällte Titansäure ähnelt dem durch Salpetersäure erhaltenen Zinnoxyd, welches, wie jene, in verdünnten Säuren sich nicht auflöst.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modificationen der Titansäure zeigt sich auch bei dem Glühen beider. Die durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Säure zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung und bleibt weifs. Erhitzt erscheint sie zwar citronengelb, wird aber bei dem Erkalten wiederum weifs, eine Erscheinung, die sich bei vielen weifsen Metalloxyden zeigt. Die durch Ammoniak gefällte Säure hingegen erscheint nach dem Glühen immer bräunlich, und diese bräunliche Farbe ist ihr wesentlich. Sie ist bei dieser geglühten Titansäure bald mehr, bald weniger dunkel, wie ich dieſs weiter unten noch ausführlicher erörtern werde.

Es kommen in der Natur mehrere krystallisirte Mineralien vor, die aus reiner Titansäure bestehen, unwesentlich verunreinigt mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, bisweilen, jedoch selten, auch sehr kleine Mengen von Manganoxyd enthaltend. Die in der Natur vorkommende Titansäure hat Aehnlichkeit mit der durch Ammoniak gefällten und darauf geglühten Titansäure. Es ist interessant die Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure unter einander und mit denen der künstlich dargestellten Säure zu vergleichen.

1) Rutil.

Von allen den in der Natur vorkommenden Modificationen der Titansäure ist der Rutil bei weitem die häufigste. Er ist von röthlichbrauner Farbe; diese Farbe ist ihm, wie der künstlich bereiteten, durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure eigenthümlich, und rührt nicht von einem Eisengehalte her. Er verändert seine Farbe durch heftiges Glühen selbst im Porcellanofen nicht; auch nicht wenn er in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas geglüht wird. Er ist, wie die künstlich bereitete, geglühte Titansäure, in Säuren unlöslich, nur concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erhitzen auf, wenn er vorher zum feinsten Pulver gebracht worden ist. Leichter noch, als durch Schwefelsäure, wird er durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser gelöst.

Durch neuere Versuche habe ich mich wiederum überzeugt, dafs der Rutil nur aus Titansäure besteht. Ich fand die Menge des Eisenoxyds in verschiedenen Abänderungen des Rutils zu einem oder etwas mehr als einem Procent, also eine ganz ähnliche Menge, wie ich sie in dem Rutile von St. Yrieux vor langer Zeit gefunden hatte [1]).

Von allen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure ist der Rutil die schwerste. Das specifische Gewicht des Rutils wird nach allen, wenigstens den neueren und nicht zu alten, Bestimmungen ziemlich übereinstimmend angegeben, ein Beweis, dafs die verschiedenen Abänderungen desselben von gleicher Beschaffenheit sind. Klaproth giebt dasselbe zwar bei seinen früheren Untersuchungen zu 4,180 [2]) (Rutil aus Ungarn und aus Spanien) und zu 4,055 [3]) (Rutil von Aschaf-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. III S. 166.

2) Beiträge, I, S. 234, II, S. 223.

3) Beiträge, II, S. 225.

fenburg) an, bei seinen späteren aber zu 4,240 [1]) (Rutil von Arendal). Die Methode indessen, der sich Klaproth zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Mineralien bediente, war keine genaue. Mohs [2]) giebt das spec. Gewicht des Rutils von Ohlapian in Siebenbürgen zu 4,249; nach Breithaupt [3]) ist das spec. Gewicht des Rutils zwischen 4,250 bis 4,291.

Ich habe das specifische Gewicht vom Rutil von zwei verschiedenen Fundorten bestimmt. Von der einen fand ich dasselbe 4,255, als ein ganzer Krystall, 5,617 Grm. schwer zur Untersuchung angewandt wurde. Derselbe im Stahlmörser zu einem, durch feines Linon gesiebten, feinen Pulver gebracht, zeigte bei einer Menge von 3,9795 Grm. ein spec. Gewicht von 4,253.

Bei einem andern Stücke Rutil (einem Krystall 6,4945 Grm. schwer) zeigte sich das spec. Gewicht 4,239. Derselbe wurde in einem Platintiegel der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, wodurch er sich gar nicht, auch nicht im Gewichte, veränderte. Das spec. Gewicht des geglühten Rutils war 4,228. Er war minder rein als der vorige.

2) Brookit.

Dieses Mineral ist von Soret entdeckt, von Levy aber benannt und zuerst ausführlich beschrieben worden [4]). Es unterscheidet sich zwar wesentlich durch seine Krystallform, welche zwei- und zweigliedrig ist, vom Rutil, und kann in dieser Hinsicht auch nicht entfernt mit ihm verwechselt werden, aber hinsichtlich der Farbe und des Glanzes kommt er mit ihm ganz überein. Auch das feine Pulver des Brookits ist dem des Rutils vollkommen ähnlich. Wie dieser, ist es als Pulver in

1) Beiträge, III, S. 154.

2) Naturgeschichte des Mineralreichs, II, S. 416.

3) Charakteristik des Mineralsystems, S. 212.

4) Poggendorff's Annalen, Bd. V S. 162.

Säuren unlöslich, und wird nur durch concentrirte Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser gelöst.

Der Brookit ist noch nicht analysirt worden. Man weifs blofs, dafs er ein titanhaltiges Mineral sey. Ich habe zur Untersuchung ausgezeichnete Krystalle vom Snowdon in Wales durch Hrn. Brooke aus London erhalten, die Seiten- und Endflächen enthielten und durchscheinend waren. Später bekam ich vom hiesigen Mineralienhändler, Hrn. Krantz, Krystalle des Brookits, die nicht durchscheinend und von etwas dunklerer Farbe waren.

Ich habe den Brookit auf mannichfaltige Weise untersucht, indem ich ihn theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, theils durch's Erhitzen mit Schwefelsäure, theils durch's Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzte. Ich fand, dafs er nur aus Titansäure bestand, gemengt mit einer ähnlichen Menge von Eisenoxyd, wie der Rutil. Ich erhielt bei einer Untersuchung 1,41 Proc. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Brookits mit Kohle gemengt, und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid, wie von der Titansäure des Rutils und des Titaneisens.

Der Brookit unterscheidet sich indessen, aufser durch die Krystallform, auch durch das specifische Gewicht vom Rutil. Er ist etwas leichter als letzterer.

Ich fand dasselbe bei den durchscheinenden Krystallen bei einer Wägung 4,131, bei einer andern 4,128. Zu diesem Versuche wurden funfzehn Krystalle, 3,154 Grm. wägend, genommen. Bei den undurchsichtigen Krystallen fand ich das spec. Gewicht etwas höher, nämlich 4,167 und 4,165, als eine Menge von 2,9295 Grm. angewandt wurde.

Wird der Brookit geglüht, so wird sein spec. Gewicht erhöht. Ich konnte zu diesen Versuchen nur den

undurchsichtigen Brookit anwenden, weil leider die durchsichtigen Krystalle zu Analysen verbraucht worden waren, ehe die Versuche zur Bestimmung des spec. Gewichts angestellt wurden. Wurde derselbe über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, so decrepitirte er bei der ersten Einwirkung der Hitze. Nach einem Glühen von $\frac{3}{4}$ Stunden hatten 2,929 Grm. desselben 0,010 Grm. an Gewicht verloren und wogen 2,919. Das spec. Gewicht des geglühten Brookits war 4,192.

Wurde der Brookit darauf länger als drei Stunden im Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, so hatte er sich dadurch nicht im Gewicht verändert; aber seine Farbe war dunkler geworden. Auch hinsichtlich des spec. Gewichts hatte keine Veränderung stattgefunden; ich fand dasselbe 4,173.

Derselbe Brookit wurde darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt; aber weder das absolute noch das specifische Gewicht erlitten dadurch eine Veränderung. Ich fand letzteres 4,171.

Es ist mir wahrscheinlich, dafs die durchscheinenden Krystalle des Brookits durch Erhitzung ein noch höheres, dem Rutil ähnliches specifisches Gewicht erhalten hätten.

3) Anatas.

Der Anatas ist zuerst von Vauquelin untersucht worden, der in ihm zuerst ein neues Metall vermuthete, sich darauf aber überzeugte, dafs seine chemischen Eigenschaften mit denen des Rutils vollkommen übereinstimmen [1]).

Die grofse Seltenheit des Minerals und die Schwierigkeit, sich zur Analyse hinreichende Mengen zu verschaffen, hat die Chemiker verhindert, die merkwürdigen Untersuchungen von Vauquelin zu wiederholen.

1) *Annales de chimie, T. XLII p. 72.*

Man begnügte sich durch Löthrohrversuche die von ihm gefundenen Resultate zu bestätigen.

Der Anatas kommt verschieden gefärbt vor; er findet sich blau und braun, in's Gelbe und Rothe sich ziehend. Wegen der blauen Farbe, welche bekanntlich auch die Titansäure den Flüssen vor dem Löthrohre in der inneren Flamme mittheilt, hat man bisweilen den Anatas für eine niedrigere Oxydationsstufe, als es die Titansäure ist, gehalten. Diefs ist aber nicht der Fall; denn glüht man den Anatas beim Zutritt der Luft etwas stark, so wird er gelb, ohne an Gewicht zuzunehmen. Ich habe im Gegentheile bisweilen eine, wiewohl höchst geringe Abnahme des Gewichts nach sehr starkem Glühen bemerkt. Wenn daher der blaue Anatas seine Farbe einem Titanoxyde verdankt, so mufs die Menge desselben ganz aufserordentlich unbedeutend seyn. — Das Pulver von jedem Anatas ist immer weifs, es wird, wie das der Titansäure, beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wiederum weifs.

Das Pulver des Anatas hat vollkommen alle Eigenschaften der geglühten Titansäure. Es ist unlöslich in Säuren, aufser in concentrirter Schwefelsäure durch's Erhitzen, so wie auch durch's Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser.

Ich habe sowohl den Anatas von Bourg d'Oisan, als auch besonders den von Brasilien untersucht. Ich habe vergebens nach anderen Bestandtheilen gesucht, und habe nur Titansäure darin gefunden, mit allen Eigenschaften, wie die des Rutils und des Brookits, auch, wie in diesen, durch etwas Eisenoxyd verunreinigt, nur ist die Menge desselben im Anatas noch geringer, als im Rutil und im Brookit. In einem sehr reinen Anatas von Brasilien, der von allem anhängenden Eisenoxyd durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt worden war, fand ich nur 0,25 Proc. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Anatas mit Kohle gemengt,

und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid.

Die Krystallform des Anatas und des Rutils ähneln sich zwar in sofern, als sie beide zu dem viergliedrigen Systeme gehören, aber die Octaëder beider lassen sich bekanntlich nicht auf einander zurückführen.

Das specifische Gewicht des Anatas ist geringer als das des Rutils, und selbst auch als das des Brookits. Vauquelin fand dasselbe bei dem Anatas von Bourg d'Oisan 3,857. — Nach Mohs ist dasselbe 3,826 [1]), nach v. Kobell 3,82 [2]), nach Breithaupt aber nur 3,750 [3]).

Ich habe mir zu wenig von dem Anatas von Bourg d'Oisan verschaffen können, um das specifische Gewicht desselben zu bestimmen. In gröfseren Quantitäten ist der von Brasilien zu erhalten, wo er auf Quarz aufgewachsen vorkommt; aber wenn man auch von diesem nur einigermafsen hinreichende Mengen zur Untersuchung anwenden will, so wird dieselbe überaus kostbar. Ich habe die Versuche zu zwei verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Mengen angestellt, aber, wie man sehen wird, mit gleichem Erfolge. In beiden Versuchen habe ich Quantitäten von nur etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Grm. anwenden können, Quantitäten, die man freilich für eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts für unzureichend halten müfste. Ich habe aber bei denselben die gröfste Genauigkeit angewandt, und die Versuche oft wiederholt.

Bei meinem früheren Versuche wandte ich 1,696 Grm. des brasilianischen Anatas an. Derselbe wurde zwar in Krystallen angewandt, war aber vollkommen von allen Beimengungen gereinigt. Das specifische Gewicht

1) Naturgeschichte des Mineralreiches, Th. II S. 418.

2) Charakteristik des Mineralsystems, S. 329.

3) Grundzüge der Mineralogie, S. 248.

desselben fand ich 3,8899. — Nachdem derselbe gepulvert worden war, fand ich das specifische Gewicht 3,912.

Das Pulver wurde darauf einer starken Rothglühhitze in einem Kohlenfeuer ausgesetzt. Das Gewicht verminderte sich durch's Glühen um 0,0005 Grm.; das weifse Pulver war dadurch schwach bräunlich geworden und an den Rändern zusammengesintert. — Das specifische Gewicht des geglühten Pulvers fand ich 4,196.

Das geglühte Pulver wurde darauf einer anhaltenden und starken Weifsglühhitze, durch Coaks hervorgebracht, ausgesetzt. Das Gewicht veränderte sich dadurch nicht, das Pulver war aber stärker zusammengesintert, als durch die Rothglühhitze. Das specifische Gewicht fand ich nun 4,234.

Bei dem zweiten, weit später angestellten Versuche konnte ich 1,554 Grm. von einem auserlesenen Anatas von Brasilien anwenden. Das specifische Gewicht desselben in ganzen Krystallen fand ich bei zwei Versuchen 3,927 und 3,917.

Der Anatas wurde während $\frac{3}{4}$ Stunden einer Rothglühhitze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt. Sein Gewicht verminderte sich dadurch um 0,002 Grm. [1]). Die Farbe war hellbraun geworden, von derselben Nüance, wie sie einige Arten des Titanits zeigen. An einigen wenigen Stellen war er auch schwärzlich bläulich geblieben. Das specifische Gewicht der geglühten Krystalle fand ich 4,117; bei einem anderen Versuche 4,125.

Er wurde darauf während drei Stunden einer guten

1) Diese geringe Gewichtsabnahme rührt vielleicht weniger von einem verminderten Gewichte des Anatas her, als von einem veränderten Gewichte des tarirten Platintiegels, der, über einer Spiritusflamme geglüht, sich weit mehr, vielleicht durch Aufnehmen und Abgeben von Kohlenstoff, den das Platin durch Spiritusdampf aufnehmen kann, verändert, als wenn er, in andere gröfsere Platintiegel eingeschachtelt, einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird.

Rothglühhitze zwischen Holzkohlen ausgesetzt, und hatte dadurch gar keine Gewichtsveränderung erlitten. Die Farbe war etwas dunkler geworden, aber die schwärzlichblauen Stellen waren nicht verschwunden. Das specifische Gewicht fand sich in zwei Versuchen zu 4,166 und 4,161.

Bei genauer Besichtigung fand sich, dafs die schwarzblauen Stellen des geglühten Anatas, welche erst beim Glühen hervorgetreten, und beim nicht geglühten Mineral nicht zu bemerken waren, von einer fremdartigen quarzigen Substanz, in welcher der Anatas eingesprengt war, herrührten. Das Fremdartige wurde vollständig getrennt; das specifische Gewicht fand sich nun in zwei Versuchen zu 4,233 und 4,251.

Wurde dieser Anatas darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so veränderte er sich weder im absoluten noch im specifischen Gewichte. Er war nur dadurch brauner geworden und hatte einen stärkeren Glanz erhalten.

Der geglühte Anatas hatte übrigens die Krystallform des nicht geglühten Anatas behalten, und bildete daher Afterkrystalle von demselben.

Rutil, Brookit und Anatas sind also drei ausgezeichnet deutlich krystallisirte Körper, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung ganz verschiedene Krystallformen besitzen, von denen die eine nicht von der andern abgeleitet werden kann. Es ist diefs das erste Beispiel einer entschiedenen Trimorphie bei ganz gleich zusammengesetzten Körpern. Dafs isomorphe Körper trimorph seyn können, davon hat man schon ein Beispiel am Kalkspath, Arragonit und Barytocalcit gehabt.

Wir haben gesehen, dafs die drei genannten Körper *sich* wesentlich durch ihr specifisches Gewicht von

einander unterscheiden; aber auch, dafs durch Erhöhung der Temperatur das specifische Gewicht bei den leichteren vergröfsert werden könne.

Rutil hat von den drei Substanzen das höchste specifische Gewicht. Dasselbe wird nicht verändert, wenn er lange einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Brookit hat ein niedrigeres specifisches Gewicht als Rutil. Wird derselbe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so vermehrt sich dasselbe, und erreicht wahrscheinlich bei sehr reinen Stücken das des Rutils.

Anatas hat von den drei Körpern das leichteste specifische Gewicht. Durch erhöhte Temperatur vergröfsert sich dasselbe, nimmt zuerst das des Brookits an, und erreicht endlich durch länger anhaltende und mehr erhöhte Temperatur das des Rutils.

Wir können also annehmen, dafs durch erhöhte Temperatur Brookit sich in Rutil verwandle, so wie dafs Anatas durch Erhöhung der Temperatur zuerst in Brookit und endlich in Rutil übergehe, freilich in allen Fällen mit Beibehaltung der Form, also unter Bildung von Afterkrystallen.

Dieselben merkwürdigen Veränderungen, welche die verschiedenen Arten der in der Natur vorkommenden Titansäure durch Erhöhung der Temperatur erleiden, finden auch unter ähnlichen Umständen bei der künstlich bereiteten statt.

Wird Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Fällung ganz vollkommen ausgesüfst, getrocknet und dann durch eine Spiritusflamme möglichst kurze Zeit schwach geglüht, so hat sie das specifische Gewicht des Anatas.

Die Titansäure, welche ich zu diesen Versuchen, die auf mannigfache Weise wiederholt und verändert wurden, anwandte, war theils aus Rutil, theils aus Iserin oder andern Abänderungen des Titaneisens bereitet worden. Ersterer wurde gewöhnlich als feines Pulver mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die ge-

schmolzene Masse mit Wasser aufgelöst; letzteres wurde zuerst durch Schmelzen mit Schwefel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure von der gröfsten Menge seines Eisengehaltes befreit, worauf die erhaltene Titansäure ebenfalls mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wurde. Aus den Auflösungen wurde die Titansäure durch anhaltendes Kochen gefällt, und die gefällte Titansäure von der kleinen Menge des Eisenoxyds auf die Weise gereinigt, dafs man sie mit Schwefelammonium, wodurch sie schwärzlich wurde, darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelte und endlich mit Wasser vollkommen aussüfste. Die Titansäure wurde darauf in concentrirter Schwefelsäure durch's Erhitzen aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit sehr vielem kalten Wasser vollkommen ausgesüfst.

Eine auf diese Weise erhaltene Titansäure enthielt indessen noch eine höchst geringe Menge von Eisenoxyd, weshalb die gröfseren Mengen von Titansäure, die ich zu meinen Versuchen gebrauchte, aus der Auflösung in zweifach schwefelsaurem Kali oder in Schwefelsäure durch Ammoniak gefällt wurden, wobei man ein Uebermaafs des Fällungsmittels vermied, darauf Schwefelammonium hinzusetzte, und gasförmige schweflichte Säure so lange hindurchleitete, bis die Titansäure vollständig weifs erschien, worauf dieselbe ausgesüfst wurde. Durch diese Methode, die wir Berthier verdanken, erhält man die Titansäure vollkommen eisenfrei, besser wenigstens als auf irgend eine andere mir bekannte Weise. So vortrefflich indessen diese Methode auch ist, um die Titansäure vollkommen rein darzustellen, so eignet sie sich nicht zu einer quantitativen Trennung, indem immer etwas Titansäure mit dem Schwefeleisen aufgelöst wird.

Die erhaltene Titansäure wurde wiederum in Schwefelsäure aufgelöst, was in diesem Falle unter Entwick-

lung von schwefelichter Säure geschieht. Löst man beträchtliche Mengen von Titansäure durch's Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale auf, so erhält man endlich einen ganz dicken Syrup, der zu einem harten Leime erstarren kann. Er löst sich leicht im kalten Wasser auf, aber nicht vollständig, wenn nicht ein Ueberschufs von Schwefelsäure hinzugefügt worden war. Aus der mit vielem Wasser verdünnten Auflösung wurde durch ein Uebermaafs von Ammoniak die Titansäure gefällt, die ich zu den folgenden Versuchen anwandte. Die bedeutenden Mengen, mit denen ich arbeitete, erforderten bei dem voluminösen Zustand der durch Ammoniak gefällten Titansäure einen aufserordentlichen Aufwand von Zeit und Wasser zum vollständigen Auswaschen.

Wurde die Titansäure auf die oben angeführte Weise sehr schwach geglüht, so zeigten die verschiedenen Mengen, welche zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren, folgende specifische Gewichte bei verschiedenen Versuchen:

1)	4,6785	Grm. hatten das spec. Gew. von	3,892
	-	- - - - - - -	3,899
2)	5,3305	Grm. - - - - -	3,913
	-	- - - - - -	3,914
	-	- - - - - -	3,919
3)	2,699	Grm. - - - - -	3,924
	-	- - - - - -	3,927
4)	2,683	Grm. - - - - -	3,9297
	-	- - - - - -	3,934
5)	4,342	Grm. - - - - -	3,954
	-	- - - - - -	3,959
	-	- - - - - -	3,965

Man sieht, dafs das specifische Gewicht dieser Arten von Titansäure mit dem des Anatas übereinstimmt. Die letzte Menge hatte deshalb ein höheres specifisches Gewicht als die andern, weil sie vielleicht stärker oder

vielmehr länger als die andern Mengen geglüht worden war. Sie war zu einer Zeit bereitet worden, als ich den Einfluſs der erhöhten Temperatur auf das specifische Gewicht der Titansäure noch nicht kannte.

Hier muſs ich noch bemerken, daſs ich in früheren Zeiten eine Titansäure, durch Fällung mit Ammoniak, bereitet hatte, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als Anatas zeigte.

3,2685	Grm. derselben zeigten das spec. Gew.	3,660
-	- - - - - - -	3,655
3,1545	Grm. - - - - - -	3,6598
-	- - - - - - -	3,655.

Diese Titansäure war, wie ich glaube, vollkommen rein. Da ich sie aber schon vor sehr langer Zeit bereitet und zu andern Versuchen verbraucht hatte, so kann ich nicht bestimmen, bis zu welchem Grade sie vor dem Wägen erhitzt worden war. Es ist also vielleicht möglich, daſs es bei der künstlich bereiteten Titansäure eine Modification giebt, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als der Anatas hat.

Wird die Titansäure mit dem specifischen Gewicht des Anatas einer stärkeren und länger anhaltenden Hitze ausgesetzt, so vermehrt sich ihr specifisches Gewicht. Ich glaube gefunden zu haben, daſs zwar eine sehr hohe Temperatur diese Umänderung befördert, daſs es aber auch darauf ankommt eine sehr lange anhaltende höhere Temperatur anzuwenden. Denn ich habe fast dieselben Erfolge gehabt, wenn ich die Titansäure sehr lange durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in der Rothgluth erhielt, als wenn ich dieselbe einer Weiſsglühhitze zwischen Coaks in einem stark ziehenden Windofen aussetzte.

Ein Theil der Titansäure von dem specifischen Gewichte des Anatas, welche nur kurze Zeit vermittelst einer Spirituslampe eine schwache Rothgluth erlitten hatte, *wurde länger* als eine Stunde der stärksten Rothgluth

ausgesetzt, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzug hervorzubringen vermag.

2,664 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. 4,098
- - - - - - - - - 4,094

Sie wurden derselben Hitze noch länger ausgesetzt: 2,630 Grm. derselben zeigten alsdann ein spec. Gew. 4,103
- - - - - - - - - 4,098

Es hatte also durch längeres Glühen die Titansäure in diesem Falle ihr specifisches Gewicht wohl eigentlich nicht vermehrt.

Eine andere Menge der Titansäure von dem spec. Gewicht des Anatas wurde demselben Versuch unterworfen, derselbe aber noch länger fortgesetzt. Ich erhielt sie dadurch allerdings von einem noch höheren specifischen Gewichte:

6,192 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. 4,206
- - - - - - - - 4,202
- - - - - - - - 4,200.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs auf dieselbe Weise, bei einer andern Menge der Titansäure vom specifischen Gewicht des Anatas, erhielt ich ähnliche Resultate:

6,2645 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. von 4,199
- - - - - - - - - 4,194
- - - - - - - - - 4,192

Es wurde darauf Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas einer Weifsglühhitze zwischen Coaks in einem sehr gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Sie erhielt dadurch eine dunklere braune Farbe, und war stark zusammengesintert. Das Gewicht hatte sich nur um 0,020 Procent vermindert, was vielleicht auch eine Folge der Gewichtsveränderung des Platintiegels seyn konnte. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes wurde die zusammengesinterte Titansäure gepulvert:

7,315 Grm. dieser Titansäure zeigten das spec. Gew. 4,210
- - - - - - - - - 4,208
- - - - - - - - - 4,206

Aus diesen Resultaten ersieht man, dafs eine anhaltende Rothgluth, durch eine Spirituslampe bewirkt, bei der Titansäure dieselben Resultate hervorbringen kann, wie eine Weifsglühhitze.

Es wurde endlich die Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Hierdurch sinterte sie sehr stark zusammen, schmolz aber nicht, und erhielt eine ähnliche braunrothe Farbe, wie durch Weifsglühhitze, ganz ähnlich der Farbe, wie sie der Rutil zeigt. Das spec. Gewicht dieser Titansäure fand sich in ganzen Stükken bei 5,993 Grm. 4,229.

Aber dieses war noch nicht das wahre spec. Gewicht dieser geglühten Titansäure. Obgleich die stark zusammengesinterten Stücken lange und anhaltend mit Wasser gekocht worden waren, so müssen sie doch nicht ganz luftfrei gewesen seyn, denn das spec. Gewicht des Pulvers war höher. Es zeigten nämlich 2,0245 Grm. der gepulverten Säure ein spec. Gewicht 4,244 und 4,254.

Es ist diefs das höchste spec. Gewicht, welches die Titansäure durch's Glühen erhalten kann. — Ich glaube auch, dafs in diesem Falle das Feuer des Porcellanofens weniger durch seine intensive Hitze, als durch seine lange Dauer den Erfolg hervorgebracht hat.

Sowohl die durch's Coaksfeuer, als auch die durch die Hitze des Porcellanofens geglühte Titansäure hatte eine bedeutend dunkelbraunere Farbe, als die der Hitze der Spirituslampe ausgesetzte, obgleich letztere ein nur unbedeutend geringeres specifisches Gewicht haben kann, wie wenigstens die durch Coaks erhitzte Titansäure. Diese dunklere Farbe rührt nicht von einer höchst kleinen Beimengung von zu Titanoxyd reducirter Titansäure her, denn die dunkelbraune Farbe wird nicht lichter durch's Glühen *in einer* Atmosphäre von Sauerstoffgas.

Die dunkelbraune Farbe ist die des Rutils. Aber die Titansäure ist auch durch lange anhaltendes und heftiges Erhitzen Rutil geworden, der von allen Modificationen der Titansäure das höchste spec. Gewicht hat.

Wir sehen also, dafs die künstlich bereitete Titansäure durch schwaches Erhitzen den Zustand des Anatas annimmt, und aus diesem, durch stärkeres und lange anhaltendes, durch den Zustand des Brookits endlich in den des Rutils übergeht.

Die Thatsache, dafs die Titansäure durch erhöhte Temperatur ihr specifisches Gewicht bedeutend verändern kann, erscheint mir besonders in sofern nicht unwichtig, als diese Veränderungen einen Einfluſs auf das Atomvolum derselben äufsern. Man hat das Atomvolum analog zusammengesetzter Körper verglichen, und gefunden, dafs in vielen Fällen zwar dasselbe gleich ist, in einigen indessen bedeutende Verschiedenheiten stattfinden können. Vielleicht, dafs einige dieser Verschiedenheiten verschwinden werden, wenn man das Atomvolum bei den verschiedenen, analog zusammengesetzten Körpern nur dann vergleicht, wenn man überzeugt ist, dafs sie in einem gleichen Zustand der Dichtigkeit sich befinden.

Es ist möglich, dafs die künstlich dargestellte Titansäure nicht das einzige Oxyd sey, bei welchem durch verschiedene Hitzgrade die Dichtigkeit wesentlich verändert wird. Jetzt, wo die Kenntnifs des specifischen Gewichtes der Körper ein bei weitem gröfseres Interesse hat, als sonst, scheint es mir wichtig, hierauf aufmerksam zu seyn. Ohne dafs Körper schmelzen, können sie, wie dieſs die Titansäure thut, durch verschiedene Hitzgrade, oder auch nur durch eine kürzere oder längere Einwirkung derselben Temperatur verschiedene Dichtigkeiten erlangen.

Es ist wahrscheinlich, dafs isomorphe Körper bei analoger Zusammensetung von analoger Dichtigkeit seyn, und daher dasselbe Atomvolum haben müssen. Es ist

bekannt, dafs Titansäure und Zinnoxyd isomorph sind, indem Rutil und Zinnstein dieselbe Krystallform haben. Aber von allen Modificationen der Titansäure hat gerade der Rutil ein Atomvolum, das dem des Zinnsteins am wenigsten analog ist.

Ich habe das specifische Gewicht des Zinnoxyds, durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, 6,849 gefunden. Dasselbe wurde bestimmt, als es nach dem Erhitzen längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet worden war. Nach dem Erhitzen sogleich gewogen, zeigte es ein spec. Gewicht 6,978. Diefs stimmt mit dem spec. Gewichte des Zinnsteins überein. Mohs giebt es von einer krystallisirten Varietät zu 6,960 an; nach Breithaupt ist dasselbe bei den lichteren Varietäten zwischen 6,927 und 7,180, bei den schwarzen hingegen zwischen 6,892 und 6,915.

Nehmen wir das specifische Gewicht des Zinnoxyds zu 6,8 an, so ist das Atomvolum desselben 137. Das Atomvolum der drei verschiedenen Modificationen der Titansäure hingegen weicht davon bedeutend ab. Nimmt man das specifische Gewicht der Titansäure von der Modification des Rutils zu 4,253 an, so ist das Atomvolum derselben 118,4; das von der Modification des Brookits, dessen specifisches Gewicht zu 4,131 angenommen, ist 121,9, und das von der Modification des Anatas, wenn wir dessen spec. Gewicht zu 3,912 annehmen, 128,75, Zahlen, die sich sehr von der des Atomvolums des Zinnoxyds entfernen, am meisten aber gerade die, welche dem Rutil zukommt, von welcher man eine Uebereinstimmung mit der des Zinnsteins und des Zinnoxyds erwarten sollte.

Die Zahl, welche das Atomvolum des Zinnoxyds ausdrückt, entspricht einer Zahl, welche aus dem specifischen Gewicht einer Modification der Titansäure abgeleitet werden kann, welcher ich oben schon Erwähnung gethan habe. Es ist die, deren specifisches Gewicht *3,66*, die also noch leichter als Anatas ist. Ihr Atom-

vo-

volum ist 137,6, also gleich mit dem Atomvolum des Zinnoxyds. Es ist dieſs eine Uebereinstimmung, deren Ursach mir schwer erklärt werden zu können scheint.

Es ist oben angeführt worden, daſs hinsichtlich der beiden Modificationen der Titansäure, der aus ihren Auflösungen durch Ammoniak und der durch's Kochen gefällten, in vieler Hinsicht ein wesentlicher Unterschied stattfindet. Ich habe auch von letzterer zu verschiedenen Zeiten das specifische Gewicht bestimmt, nachdem sie verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt worden war.

Eine durch's Kochen aus einer schwefelsauren Auflösung gefällte Titansäure, welche nur bis zum Gelbwerden erhitzt worden war, zeigte ein specifisches Gewicht von 3,671. Da ich bei meinen späteren Untersuchungen auch bei der durch's Kochen gefällten Titansäure nicht wieder ein so leichtes specifisches Gewicht gefunden habe, so will ich hier bemerken, daſs die angewandte Säure aus Rutil bereitet worden war. Derselbe war durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöst worden, die Auflösung war so lange gekocht, bis alle Titansäure gefällt worden war. Der Niederschlag wurde darauf nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium behandelt, und das gebildete Schwefeleisen durch Chlorwasserstoffsäure entfernt. — Die Titansäure enthielt eine Spur von Eisen.

Eine Titansäure, welche aus Iserin erhalten worden war, zeigte bei früheren Untersuchungen ein specifisches Gewicht von 3,955, also ähnlich dem des Anatas. — Der Iserin war zuerst mit Schwefel zusammengeschmolzen und aus der geschmolzenen Masse durch Chlorwasserstoffsäure der gröſste Theil des Eisens entfernt worden, worauf die erhaltene Titansäure durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöt, mit Ammoniak gefällt, wieder in Schwefelsäure gelöst und aus der schwefelsauren Auflösung durch's Kochen vollständig niedergeschlagen worden war. Sie enthielt etwas mehr

Eisen, als die zum ersten Versuch angewandte Titansäure.

Da die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durch Kochen als basisch schwefelsaure Titansäure gefällt wird, so schrieb ich die verschiedene Farbe, welche sie gegen die durch Ammoniak gefällte Säure nach dem Glühen zeigt, einen, wenn auch nur kleinen Gehalt von Schwefelsäure zu, der vielleicht durch's Glühen nicht gänzlich entfernt seyn konnte. Zu den folgenden Versuchen wurde daher die durch's Kochen aus der schwefelsauren Auflösung gefällte Säure mit Ammoniak ausgesüfst, und nach dem Trocknen mit kohlensaurem Ammoniak so lange schwach erhitzt, bis sie gelb wurde. Beim Erhitzen über der Spirituslampe kam nur der unterste Theil des Platintiegels zum schwachen Glühen. Nach dem Erkalten war sie vollkommen weifs, quoll aber, mit Wasser angerührt, bedeutend auf. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 3,882. Sie war frei von Schwefelsäure und Eisen.

Eine andere Menge, auf dieselbe Weise gewonnene Titansäure zeigte das specifische Gewicht 3,902.

Diese Titansäure wurde über der Spirituslampe bis zum starken Glühen gebracht, und eine halbe Stunde in demselben unterhalten. Sie verlor dadurch einige Milligrammes am Gewicht, bekam einen sehr schwachen, fast unbedeutenden Stich in's Gelbliche nach dem Erkalten, und quoll, mit Wasser angerührt, nicht mehr auf. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 4,2074, also dem des Rutils sehr nahe.

Dieselbe Titansäure wurde darauf durch Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sie hatte dadurch in der Farbe sich nicht verändert; das specifische Gewicht war 4,219.

Als diese Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, veränderte sie sich dadurch nicht an *Gewicht*; sie war dadurch sehr lose zusammengesintert,

und ihre Farbe wurde gelblich. Sie ähnelte dem Pulver des geglühten Anatas. Ihr specifisches Gewicht zeigte sich 4,183.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dafs die durch's Kochen gefällte Titansäure auf eine ähnliche Weise durch anhaltende Temperaturerhöhung verdichtet wird, wie die durch Ammoniak niedergeschlagene. Dafs die im Feuer des Porcellanofens geglühte Säure ein leichteres specifisches Gewicht zeigte, als die durch Kohlenfeuer erhitzte, ist freilich eine Thatsache, die damit im Widerspruche ist; der Versuch mufs aber wiederholt werden. Bei dem Brookit hatte ich, wie dieſs aus meinen früher erwähnten Untersuchungen hervorgeht, etwas Aehnliches gefunden.

Wenn wir aber dieſs annehmen, so ist das ganz verschiedene Ansehen beider Arten von Titansäure und die weifse Farbe der durch's Kochen gefällten bemerkenswerth. Ich habe schon oben angeführt, dafs die braune Farbe der andern Modification der Titansäure ihr eigenthümlich sey, und nicht durch kleine unwesentliche Beimengungen hervorgebracht wird. Wenn man durch Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser ausgesüfste und unter der Luftpumpe vollkommen getrocknete Titansäure in zusammenhängenden harten Stücken mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, so erleiden nur die inneren Theile der Stücke, welche nicht von der Schwefelsäure durchdrungen waren, beim Glühen die Feuererscheinung, und werden braun, während die äufseren sie nicht zeigen und weifs bleiben.

Ich behalte mir vor über diesen Gegenstand ferner noch Untersuchungen anzustellen, um den auffallenden Unterschied in den beiden Modificationen der Titansäure genügend aufklären zu können.

VII. *Untersuchung über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte; von F. Wöhler.*

(Aus den Götting. Gelehrt. Anzeigen, 1844, No. 50 und 51) [1]).

Die Untersuchung wurde aus dem allgemeinen Gesichtspunkt unternommen, dafs vielleicht die, bis jetzt noch wenig gekannten Zersetzungsverhältnisse der vegetabilischen Salzbasen Aufschlufs über die eigentliche Constitution und Entstehungsweise dieser merkwürdigen Klasse von Körpern geben könnten. Aus mehreren Gründen wurde zunächst das Narcotin gewählt. Bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt es in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Am besten bewirkt man diese Zersetzung, indem man eine Auflösung von Narcotin in überflüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Mangansuperoxyd erhitzt, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt. Die neue Säure hat den Namen Opiansäure, die neue Base den Namen Cotarnin erhalten.

1) *Opiansäure.* Sie ist bereits vor einigen Jahren gemeinschaftlich von Liebig und dem Verfasser entdeckt und in den Gött. Anzeig. 1842, St. 138, kurz charakterisirt worden. Sie setzt sich beim Erkalten des obigen Gemisches als eine gelbe Masse von feinen Krystallen ab. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält man sie leicht vollkommen farblos. Sie krystallisirt in dünnen, schmalen, oft baumförmig verzweigten oder concentrisch strahlig vereinigten Prismen, schmeckt nur schwach bitterlich, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in viel gröfserer Menge in siedendem, so dafs eine heifs gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Kry-

1) Vollständig findet sich die Abhandlung im zweiten Bande der *Abhandlungen* der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

stallnetz erstarrt. Sie schmilzt bei 140°, ohne dabei Wasser zu verlieren. Sie ist nicht flüchtig, zieht sich aber so an den Wänden des Gefäfses hinauf, dafs sie überdestillirt. Sie verbrennt mit Flamme, ihr Dampf riecht aromatisch und erinnert an den Geruch des erhitzten Narcotins.

Durch den Einfluſs der Wärme erleidet sie eine sehr merkwürdige Veränderung. Die geschmolzene Säure bleibt noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig, terpenthinähnlich. Dann fängt sie an, von der Oberfläche aus milchweifs zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, dafs man, ähnlich wie bei der arsenigen Säure, in gröfseren geschmolzenen Stücken noch nach Tagen einen durchsichtigen weichen Kern findet. Sie ist nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden. Uebergiefst man sie, wenn sie noch klar und amorph ist, mit Wasser, so wird sie milchweifs, und kocht man sie damit, so verwandelt sie sich in eine weifse erdige Masse, von der sich nur höchst wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weifsen, amorph aussehenden Flocken wieder abscheidet. Die Analyse hat gezeigt, dafs die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat, wie die krystallisirte. Die Erklärung dieser Isomerie folgt weiter unten.

Die Analysen der Opiansäure und ihres Silber- und Bleisalzes haben für die krystallisirte Säure die Formel $\dot{H}+C^{20}H^{8}O^{9}$ gegeben. In den Salzen wird das Wasser durch 1 Atom Base vertreten. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist =2502,23.

Die Opiansäure bildet mit *Baryt*, *Bleioxyd* und *Silberoxyd* in Wasser lösliche, sehr gut krystallisirende Salze mit in der Wärme abscheidbarem Krystallwasser.

2) *Opianäther.* Dieser Körper konnte nicht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Opiansäure in Alkohol erhalten werden. Er entsteht aber sehr

leicht, wenn man statt der Salzsäure schweflige Säure anwendet. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt er in feinen, farblosen, bündel- und kugelförmig vereinigten Prismen. Er ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack. In kaltem Wasser ist er unlöslich. Damit erwärmt, schmilzt er nahe bei 100° zu einem klaren, schweren Liquidum, das beim Erkalten unter starker Zusammenziehung zu einer weifsen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Zwischen zwei Schalen ist er sublimirbar. Längere Zeit mit Wasser gekocht, löst er sich allmälig auf, indem er sich in Alkohol und Opiansäure verwandelt. Mit kaustischem Kali geschieht dieſs sehr rasch. Die Analysen bestätigten, daſs er opiansaures Aethyloxyd ist $= C^4H^5O + C^{20}H^8O^9$.

3) *Opiammon.* Es ist ein Product der Metamorphose des opiansauren Ammoniaks. Es entsteht schon beim Verdunsten seiner Auflösung. Vollständig geschieht die Verwandlung, wenn man die eingetrocknete Salzmasse vorsichtig und gleichförmig etwas über 100° erhitzt, so lange als noch Ammoniak weggeht. Zuletzt ist sie in ein blaſs citrongelbes Pulver verwandelt. Dieſs ist das Opiammon. In ganz reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei starker Vergröſserung erscheint es krystallinisch. In Wasser ist es ganz unlöslich. Erhitzt man es aber mit Wasser bis zu 150°, so löst es sich klar auf, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure in einer Lösung von opiansaurem Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt das Opiammon leicht und zieht sich an den Wänden hinauf, ohne sich zu verflüchtigen. Von verdünnten heifsen Säuren wird es nicht verändert.

Nach den damit gemachten Analysen kann seine Zusammensetzung durch die empirische Formel: $C^{40}H^{17}NO^{16}$ ausgedrückt werden. Es entsteht also dadurch, daſs von der Zusammensetzung von 2 Atomen opiansaurem Ammoniumoxyd 4 Atome Wasser und 1 Aequiv. Ammoniak *austreten.*

4) *Xanthopēnsäure.* Sie ist eine stickstoffhaltige Säure, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiammon entsteht und durch die gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist. Eine Lösung von kaustischem Kali wirkt nicht im ersten Augenblick auf das Opiammon. Aber bald fängt es an sich mit einer urangelben Farbe aufzulösen unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak. Kocht man, bis dieſs aufgehört hat, so hat man eine gelbe Lösung von xanthopēnsaurem und opiansaurem Kali. Durch Salzsäure wird die Xanthopēnsäure in gelben Flocken gefällt, und kann abfiltrirt werden, ehe noch die Opiansäure aus der heifsen Flüssigkeit krystallisirt. Bei dieser Einwirkung des Alkalis gehen nur $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs vom Opiammon weg. — Die Xanthopēnsäure ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, sie ist schmelzbar, in den Alkalien löst sie sich mit urangelber Farbe auf. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht.

5) *Opianschweflige Säure.* Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heifsen Wasserlösung der schwefligen Säure in grofser Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen bitterlichen Geschmack, und hinterläfst noch lange einen eigenen süfslichen Nachgeschmack. Die kohlensauren Salze von Bleioxyd und Baryterde lösen sich in der Flüssigkeit auf, und bilden damit wohl krystallisirende, durch ihren Glanz ausgezeichnete Salze. Sie reducirt Selen aus seleniger Säure und Gold aus Goldchlorid.

Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische durchscheinende Masse zurück. Sie ist ganz geruchlos. Uebergiefst man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweifs und bekommt einen starken Geruch nach schwefliger

Säure. Die sich abscheidende weifse Substanz ist unveränderte Opiansäure. Doch ist diese Zersetzung stets nur partiell.

Die mit dem Blei- und dem Barytsalz angestellten Analysen haben gezeigt, dafs die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $\dot{H}+C^{20}H^{6}O^{7}\ddot{S}^{2}$ ausgedrückt werden kann. Das Wasseratom repräsentirt die Basen in den Salzen. Auf die Betrachtung ihrer eigentlichen Zusammensetzungsweise kommt der Verf. nachher zurück.

6) *Sulfopiansäure*, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser aufgelöste Opiansäure bei einer Temperatur von höchstens 70°. Es entsteht eine allmählig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich hierbei abscheidet und in den die ganze Opiansäure verwandelt wird, ist die neue Verbindung. Erst nach Tage langer Einwirkung des Gases ist die Bildung vollendet. Die Sulfopiansäure scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag zu einem blafsgelben klaren Oel zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, und stöfst einen starken schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben, in Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln condensirt. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe vollständig löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie, sobald sie geschmolzen war, wieder amorph zurück. War aber bei ihrer Bildung die Temperatur so getroffen, dafs der Niederschlag nicht erweichen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen, blafsgelben Prismen. Sie erleidet also bei ihrem

Schmelzpunkt eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, und zwar ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali. Im noch unveränderten Zustande geben sie mit Blei- und mit Silbersalzen bräunlichgelbe Niederschläge, die sich bei der Siedhitze in schwarze Schwefelmetalle verwandeln.

Die Sulfopiansäure ist nach der Formel $\dot{H}+C^{20}H^{8}O^{7}S^{2}$ zusammengesetzt. Sie kann also zunächst als wasserhaltige Opiansäure betrachtet werden, worin 2 Sauerstoffatome durch 2 Schwefelatome vertreten sind, ihre Bildung ist also ganz einfach.

Die Existenz und Zusammensetzung dieser aus der Opiansäure entspringenden Körper scheinen über die wahre Natur dieser Säure Aufschluſs zu geben. Durch den Einfluſs der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs werden offenbar aus ihrer Zusammensetzung die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgeschieden, an deren Stelle aequivalente Mengen von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff eintreten. Dem Verfasser scheint es am einfachsten anzunehmen, daſs, auſser dem durch Basen vertretbaren Wasseratom, auch diese beiden Atome Wasser als solches in der Opiansäure enthalten seyen, in einer Verbindungsweise, in der sie nicht durch Basen ausgeschieden werden können, so wenig wie der in der Benzoëschwefelsäure enthaltene organische Körper sich bei ihrer Vereinigung mit Basen von der Schwefelsäure trennt. Der Verf. hält die Opiansäure für eine copulirte oder gepaarte Säure, welche als Paarling 2 At. Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon muſs dann als in diese Reihe ge-

hörend betrachtet werden; es ist eine gepaarte Verbindung von 2 Atomen Opiansäure $2\times(C^{20}H^6O^7)$ mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser, d. h. eine Verbindung von 1 Atom wassergepaarter und 1 Atom ammoniakgepaarter Opiansäure. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure $=\dot{H}+(C^{20}H^6O^7+\dot{H}^2)$.

Opianschweflige Säure $=\dot{H}+(C^{20}H^6O^7+\dot{S}^2)$.

Sulfopiansäure $=\dot{H}+(C^{20}H^6O^7+\dot{H}^2)$.

Opiammon $=C^{20}H^6O^7+H^2)+(C^{20}H^6O^7+\dot{N}H^3)$.

Das letztere könnte auch als zweifach-opiansaures Ammoniumoxyd betrachtet werden $=(\dot{N}H^4+C^{20}H^6O^7)+(\dot{H}+C^{20}H^6O^7)$. Aber es ist gewifs, dafs es kein Salz ist.

Ist diese Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre, und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sey, in welchem in dem eben angegebenen Sinne Opiansäure präexistirend angenommen werden kann.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz anderer, mit der krystallisirten Opiansäure aber isomerischer Körper, dadurch entstanden, dafs sich die Opiansäure unter dem Einfluss der Wärme die Elemente der 2 Wasseratome assimilirt hat. Besteht er, wie die mikroskopische Betrachtung zu zeigen scheint, aus zweierlei Körpern, so müssen diese, wie die Analyse zeigt, zusammengenommen die Zusammensetzung der krystallisirten Opiansäure haben.

7) *Hemipinsäure.* Sie entsteht durch höhere Oxydation der Opiansäure. Sie ist $=\dot{H}+C^{10}H^4O^5$. Aus *1 Atom* Opiansäure entstehen also, durch Aufnahme von

1 Atom Sauerstoff, 2 Atome Hemipinsäure. Diese Oxydation wird bewirkt, indem man Opiansäure oder unmittelbar auch Narcotin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Es ist aber schwer, die Verhältnisse so zu treffen, dafs die entstehende Säure nicht ihrerseits wieder zerstört wird. Auch durch Einwirkung von Braunstein auf eine Lösung von Narcotin in überschüssiger Salzsäure wurde sie erhalten.

Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und schief angesetzter Endfläche. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser, die noch unter 100° weggehen. Sie hat nur schwachen Geschmack, ist aber in Wasser viel leichter löslich, als die Opiansäure. Sie schmilzt bei 180° und ist, wie Benzoësäure, in glänzenden Blättern sublimirbar. Mit Ammoniak bildet sie ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz. Ihr Silbersalz ist unlöslich und bildet einen weifsen pulvrigen Niederschlag. Es ist $=\dot{A}g+C^{10}H^{4}O^{5}$.

8) *Cotarnin*, eine neue organische Base, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Man fällt sie daraus durch Platin- oder durch Quecksilberchlorid, zersetzt das gefällte Cotarnin-Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff und das so erhaltene salzsaure Cotarnin durch Barythydrat.

Das Cotarnin wurde als eine grofsstrahlige, tief gelbe Masse erhalten. Es ist sowohl in Alkohol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Sein salzsaures Salz ist amorph, seine Lösung wird sowohl durch Gerbsäure als durch Platin- und durch Quecksilberchlorid gefällt. Das Platin-Doppelsalz ist röthlichgelb und krystallinisch, das Quecksilber-Doppelsalz blafsgelb und sehr krystallinisch.

Beide sind in heifsem Wasser löslich, scheinen aber bei längerer Einwirkung desselben eine Veränderung zu erleiden.

Aus der Analyse dieser Salze ging hervor, dafs das Cotarnin wahrscheinlich $= C^{26}H^{13}NO^5$ ist. Doch bedarf seine Zusammensetzung noch einer genaueren Untersuchung.

Nimmt man Regnault's Formel für die Zusammensetzung des Narcotins an $= C^{48}H^{24}NO^{15}$, so würde dasselbe bei der Zersetzung durch Mangansuperoxyd aus diesem 6 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit bilden:

1 At. Cotarnin	$= C^{26}H^{13}NO^5$
1 At. wasserhaltige Opiansäure	$= C^{20}H^9 \quad O^{10}$
2 At. Kohlensäure	$= C^2$
2 At. Wasser	$= \quad H^2$
	$C^{48}H^{24}NO^{15}$.

9) *Humopinsäure*, ein Product von der Zersetzung des Narcotins in der Wärme. Geschmolzen und bis zu 220° erhitzt, zersetzt sich dasselbe auf einmal, unter starker Aufquellung, in Ammoniakgas und in eine braune, blasige Substanz, die im Wesentlichen aus Humopinsäure besteht. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaustischem Kali und Fällen mit Salzsäure wurde sie gereinigt.

Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren als in Wasser ganz unlöslich. Von Alkohol wird sie mit tief gelbrother Farbe aufgelöst. Mit den Alkalien bildet sie tief safrangelbe Lösungen. Diese geben mit Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune gelatinöse Niederschläge. Läfst man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, *und bei ihrer* Auflösung in Kali oder Alkohol hinterläfst

sie einen schwarzbraunen Körper, der wahrscheinlich nichts anderes als Humin ist.

Die Analysen haben es zweifelhaft gelassen, ob die Humopinsäure $=C^{48}H^{23}O^{17}$ oder $C^{40}H^{20}O^{14}$ ist. Der ersteren Formel liegt Regnault's Formel für das Narcotin, der letzteren Liebig's Formel zu Grund, mit der Annahme, dafs sich bei ihrer Bildung 1 Aeq. Ammoniak vom Narcotin ausscheide, und dafs sie bei der Behandlung mit Alkali 2 Atome Wasser aufgenommen habe.

In der rohen Humopinsäure findet man übrigens stets noch, wahrscheinlich als secundäres Product, eine Base, die von Narcotin und Cotarnin bestimmt verschieden, aber nicht näher untersucht ist. Sie giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid krystallinische Doppelsalze.

10) *Apophyllënsäure*, eine stickstoffhaltige Säure. Sie wurde nur ein einziges Mal erhalten, und ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Cotarnins. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, parallel mit der Basis und mit perlmutterglänzender Fläche leicht spaltbar. Noch unter 100° verlieren sie Wasser und werden milchweifs. In Wasser ist sie nur schwer und langsam löslich. Aus einer siedend heifs gesättigten Lösung krystallisirt sie ohne Krystallwasser in einer anderen Form. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich unter Entwicklung eines alkalisch reagirenden, ölartigen Körpers, der, seinem Geruch nach, nichts anderes als *Chinolin* seyn kann. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt. Es giebt weder mit Baryt- noch mit Bleisalzen einen Niederschlag. Ihr Silbersalz scheidet sich nach einigen Augenblicken in feinen, weifsen, sich kugelförmig gruppirenden Krystallnadeln ab. Beim Erhitzen verpufft es so lebhaft wie oxalsaures Silber. Diese Säure ist noch nicht analysirt.

11) *Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin.* Das Narcotin erleidet beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten *Kalilauge*, ohne dabei, wie es scheint, in irgend

einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, dafs es in einen elektro-negativen, mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber so leicht in Narcotin zurückgeht, dafs bis jetzt kein Versuch zu seiner Isolirung glücken wollte. Höchst wahrscheinlich beruht diese Verwandlung auf dem Austritt der Elemente von Wasser, durch deren Wiederaufnahme wieder Narcotin entsteht. Man könnte diesen Körper Narcotinsäure nennen.

Das Kalisalz entsteht, wenn man Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, und dieſs unter häufigem Umschütteln längere Zeit fortsetzt. Das Narcotin schmilzt zu einem gelblichen, ölähnlichen, untersinkenden Körper, der auch nach dem Abgiefsen der Lauge und nach dem Erkalten diese Form behält. Er ist nun in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich, und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlag von feinen Krystallnadeln, die unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. Die Flüssigkeit enthält dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein durch Einfluſs der Luft entstandenes unwesentliches Product ist. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali ebenfalls sehr leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es amorph zurück. In dieser Lösung erhält es sich unverändert. Vermischt man sie mit Wasser, so setzt sie nach einiger Zeit krystallisirtes Narcotin ab. Vermischt man die Wasserlösung mit einer Säure, so findet man darin sogleich ein Narcotinsalz. Baryt- und Kalksalze werden nicht davon gefällt. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen sehr voluminösen blafsgelblichen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. In *dieser Lösung* durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wurden

zweierlei krystallisirte Körper erhalten; der eine war Narcotin, der andere verwandelte sich in Narcotin bei allen Versuchen, die zu seiner Isolirung angestellt wurden. Diese Bleiverbindung enthielt nahe an 38 Procent Bleioxyd. Dieſs giebt für die Narcotinsäure =2284 Atomgewicht, was ungefähr die Hälfte vom Atomgewicht des Narcotins =4673 ist. Es wäre also denkbar, daſs sich das Atom des Narcotins durch die Einwirkung der Base in 2 Atome Narcotinsäure theilte. Nimmt man an, daſs dabei zugleich die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten, so wäre das Atomgewicht der Narcotinsäure =2224, was sich der gefundenen Zahl ziemlich nähert.

12) *Einwirkung von Chlor auf Narcotin und Opiansäure.* Der Verf. theilt in diesem Abschnitt verschiedene Verhältnisse mit, die vielleicht bei künftigen Forschungen über die vegetabilischen Basen benutzt werden können, die aber hier übergangen werden, da sie zu keinen präcisen Resultaten geführt haben.

VIII. *Ueber den Aegirin; von Th. Scheerer.*

Es scheint, daſs irrthümlicherweise zwei, vielleicht sogar drei chemisch verschiedene, äuſserlich aber einander ähnliche Mineralien von verschiedenen Mineralogen als *Aegirin* beschrieben und untersucht worden sind. Der verstorbene Prof. Esmark, welcher jenen Namen einem auf einer Insel bei Skansfjord (in der Nachbarschaft von Brevig) gefundenen Minerale beilegte, giebt an (Bronn und Leonhard's neues Jahrb., Heft 2, Jahrg. 1835, S. 184), daſs es Mangan, Kieselerde, Eisen und Phosphorsäure enthalte, und in groſsen *hornblendeähnlichen* Krystallen vorkomme. Hiermit anscheinend übereinstimmend berichtet Tamnau (diese Annalen, Bd. XXXXVII S. 500), daſs der Aegirin auf's Vollkommenste der Horn-

blende im Zirkonsyenite von Fredriksvärn gleiche. Plantamour (Berzelius Jahresb. Bd. XX, Heft 2 S. 232) analysirte einen vermeintlichen Aegirin, und fand seine Zusammensetzung der unter dem Namen Arfvedsonit bekannten Varietät der Hornblende sehr ähnlich. Wallmark (*Förhandlingar vid de Skandinaviska Naturforsk. 3die Möta i Stockholm, p.* 524) untersuchte das Mineral krystallographisch, und erhielt hierbei Verhältnisse, welche sich denen des *Augits* sehr annähern. Endlich zerlegte Erdmann Stücke desselben Minerals, und fand hierbei eine Zusammensetzung (von Wallmark vorläufig in der eben citirten Abhandlung gemeldet), die von der durch Plantamour ermittelten völlig abweicht.

Der Schlüssel zur Erklärung dieser einander widersprechenden Resultate liegt darin, dafs an der angegebenen Fundstätte zwei verschiedene Mineralien vorkommen, von denen bald das eine, bald das andere als Aegirin betrachtet worden ist. Das eine derselben gehört, dem äufseren Habitus nach, zum Hornblende-, das andere zum Augit-Geschlechte. Tamnau, Plantamour und vielleicht zum Theil auch Esmark, haben ersteres beschrieben, welches aber wohl nicht Aegirin genannt werden kann, da es sich zu wenig von Hornblende unterscheidet; Wallmark und Erdmann haben dagegen ein Mineral untersucht, das, trotz seiner äufseren Aehnlichkeit mit Augit, dennoch eine eigene Species bilden dürfte. Es kommt in Krystallen von zuweilen einigen Zollen Länge, ein Paar Zollen Breite und Dicke vor, und zwar, so weit ich Gelegenheit hatte dieſs zu untersuchen, nur in der einfachen Combination $\infty P . \infty P \infty . 0 P$. In der Mineraliensammlung des Hrn. L. Esmark, Privatdocenten der Naturgeschichte an der Universität zu Christiania, befindet sich sowohl das hornblendeähnliche, wie das dem Augite verwandte Mineral; *beide* sind als Aegirin etiquettirt, und wurden vom Prof. Esmark bei Skansfjord gefunden.

1844. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXI.

I. *Ueber die elektrischen Eigenschaften brennender Körper; von Peter Riefs.*

(§. 14 bis 19 einer am 22. Febr. 1844 in d. Acad. d. Wissensch. gelesenen Abhandlung: Ueber die Anordnung der Elektricität auf Leitern.)

1) Historische Notiz.

Schon bei dem ersten Studium der elektrischen Erscheinungen, am Ende des 16. Jahrhunderts, wurde eine eigenthümliche elektrische Wirkung der brennenden Körper bemerkt. Gilbert [1]) entdeckte, dafs elektrisirte Körper Flammen und brennende Stoffe nicht anziehen und eine auf einem Stifte bewegliche Nadel unbewegt lässen, wenn diese in der Nähe einer Kerzenflamme oder irgend eines brennenden Stoffes steht.

Kircher giebt diese Erfahrung mit einiger Ausschmückung wieder. Es ist gewifs, sagt derselbe [2]), dafs elektrisirte Körper, dem Feuer, brennenden Kohlen oder der Sonnengluth ausgesetzt, ihre Wirkung einstellen, gleichsam als ob diese die geschworenen Feinde ihrer Kraft wären.

In den 1667 erschienenen Abhandlungen der *accademia del Cimento* findet sich die merkwürdige Eigenschaft der Flamme, die Elektricität eines genäherten Körpers zu zerstören, durch einen schlagenden Versuch bestätigt. Führt man, heifst es dort [3]), ein geriebenes

1) Gilberti *tractatus de magnete. Lond.* 1600. *lib. II cap. II.* — *ed. poster.* * *Sedini* 1628. *p.* 61. (Der Asterisk * zeigt hier und in der Folge die von mir benutzte Ausgabe an.)

2) Kircheri, *Magnes sive de arte magnetica. Romae* 1641. *lib.* 3. *pars* 3 *cap.* 3. — *ed. post.* * *Romae* 1654. *p.* 454.

3) *Saggi di naturali esperienze fatte nell' accademia del Cimento. Firenze* 1667. — *ed. post.* * *Napoli* 1701. *p.* 229.

Stück Bernstein um eine Flamme herum, so zerstört dieselbe seine anziehende Kraft, und man mufs es auf's Neue reiben, damit es anziehe. Hat ein Bernsteinstück einen Brocken angezogen, so fällt derselbe bei Annäherung an die Flamme sogleich ab.

Im Zusammenhange hiermit steht ein Versuch, den Otto v. Guericke einige Jahre später [1]) ohne Erläuterung mitgetheilt hat. Eine Flaumfeder, durch eine geriebene Schwefelkugel elektrisirt, wurde von der Kugel erst wieder angezogen, nachdem sie einen fremden Körper berührt hatte. Trieb man aber die Feder durch die Kugel gegen eine brennende Kerze, so wurde sie von der Kugel angezogen, nachdem sie der Flamme bis auf einige Zolle nahe gekommen war.

Du Fay [2]) behauptete 1733, eine isolirte Lichtflamme könne durch Annäherung einer geriebenen Glasröhre nicht elektrisirt werden, und schrieb diefs dem Umstande zu, dafs die Theile der Flamme beständig erneuert werden. Da ein glühendes Eisen oder eine glühende Kohle, in gleicher Weise behandelt, elektrisch wurden, so konnte der ausbleibende Erfolg an der Flamme der Hitze derselben nicht zugeschrieben werden.

Winkler beobachtete 1744 die Fortleitung der Elektricität durch die Flamme [3]). Als eine isolirte brennende Kerze neben einer elektrisirten Glasröhre stand, wurde eine Blechröhre, die eine Elle davon entfernt war, elektrisch.

In der ersten Abhandlung, die von der hiesigen Academie gekrönt wurde (31. Mai 1745) führt Waitz an [4]),

1) *Experimenta nova Magdeburgica* *. *Amstelod.* 1672. *p.* 147. In Gasp. Schott *technica curiosa* * 1664 findet sich der Versuch noch nicht.

2) *Histoire de l'Acad. d. Sciences, année* *. 1733. *p.* 84. — *Amsterdam* 1737 *. *p.* 117.

3) Gedanken von d. Elektr. Leipzig 1744. Waitz, Abhandl. von *d. Elektr.* *. Vorbericht, S. 28.

4) Waitz Abhandl. von d. Elektricität *. Berlin 1745. S. 52.

dafs eine Lichtflamme oder glühende Kohle, unter eine elektrisirte Eisenstange gestellt, dieselbe unelektrisch mache. Eine Blechröhre verlor ihre Elektricität sogleich, als eine Lichtflamme in zwei Fufsen Entfernung unter derselben stand. Durch folgenden Versuch wurde die Eigenschaft der Flamme aufgezeigt, die einem elektrisirten Körper entzogene Elektricität einem nahestehenden Leiter abzugeben. Auf jedes Ende einer langen isolirten Holzlatte wurde eine brennende Kerze gestellt und über jede Kerze eine Eisenstange an seidenen Schnüren aufgehängt; bei dem Elektrisiren der einen Eisenstange fand sich die andere elektrisch, ein Erfolg, der sogleich ausblieb, als eine der beiden Kerzen ausgelöscht worden war.

Aehnliche Erfahrungen wurden kurz darauf in Frankreich und England bekannt gemacht. Du Tour schrieb am 21. August 1745 dem Abt Nollet, dafs er die elektricitätzerstörende Kraft der Flamme entdeckt habe [1]), Miles erkannte die Leitungsfähigkeit des Rauches und der Flamme [2]); Watson berichtete am 30. October 1746 der *royal Society*, dafs eine auf dem Isolirstuhl stehende Person Elektricität, die sie empfangen hatte, einer anderen gleichfalls isolirten Person mittheilte, wenn sich eine Rauchsäule oder Flamme zwischen ihnen befand [3]).

Neue Thatsachen wurden erst in den folgenden Jahren gefunden. Franklin liefs 1747 den Rauch von schmelzendem Harze gegen einen elektrisirten Körper strömen, und fand, dafs er nicht leite [4]). Jallabert [5])

1) Priestley, Geschichte der Elektricität, deutsch von Krünitz *. S. 53.

2) v. Humboldt, Gereizte Muskel und Nervenfaser *. Bd. I S. 438.

3) Priestley, Geschichte *. S. 52.

4) *Experiments and observations. 5th ed.* * 1774. *p.* 6.

5) *Recherches sur l'électr. Par.* 1749. *Mém. de mathém. présentés à l'Acad.* * 1755. *T. II p.* 251.

befestigte einen Docht an den Dochte einer isolirten Kerze, die unter eine elektrisirte Eisenstange gestellt wurde. Der Draht wurde elektrisch, wenn die Kerze angezündet worden war.

Nollet [1]) hielt eine funkensprühende Eisenstange 5 bis 6 Zolle von einer geriebenen Glasröhre entfernt, diese hatte in 3 Secunden ihre Elektricität verloren, während sie noch nach 5 Minuten elektrisch war, wenn die Stange nur dunkelroth glühte. In den Focus eines gegen die Sonne gerichteten Brennspiegels von 2 Fufsen Oeffnung gehalten, behielt die Glasröhre ihre Elektricität.

Eine gröfsere Reihe von Versuchen stellte Priestley im Jahre 1766 an [2]). Eine geladene Leydener Flasche verlor ihre Elektricität, als sie 2 bis 3 Zolle über oder unter eine Lichtflamme gehalten wurde; eine glühende Feuerschaufel entlud die Flasche erst in viel kleinerer Entfernung, und ein glühender Glasstab entlud sie nicht, selbst wenn er derselben fast bis zur Berührung genähert war. Der Schliefsungsbogen einer elektrischen Batterie wurde durch einen Zwischenraum unterbrochen, der nach Belieben verändert werden konnte. Als dieser Raum 3 Zoll betrug und sich in derselben eine Kerzenflamme befand, schlug die Batterie los; als ein glühendes Eisen in den Zwischenraum gebracht war, mufste derselbe, um die Entladung der Batterie zu veranlassen, bis $1\frac{1}{2}$ Zoll verengt werden; bei Anwendung einer glühenden Glasstange endlich durfte der Zwischenraum nur so grofs seyn, dafs die Enden des Schliefsungsbogens das Glas beinahe berührten. Um die Leitung der Elektricität durch Rauch und Dampf zu untersuchen, nahm Priestley die Unterbrechung des Schliefsungsbogens nur wenig gröfser, als zur Entladung der Batterie durch Luft hindurch nöthig war. Wasserdampf, aus dem Schnabel ei-

1) Nollet, *recherches sur la cause de l'électricité* *. 1753. *p.* 216.

2) Priestley, *history of electricity* *. 1767. *p.* 612.

nes siedenden Kessels in den Raum strömend, brachte die Entladung nicht zuwege, eben so wenig Rauch von schmelzendem Harze, oder der Rauch einer ausgeblasenen Kerze. Als aber der noch glimmende Docht der letzteren in den Raum gebracht wurde, fand die Entladung der Batterie statt, und die Kerze wurde durch dieselbe entzündet.

In den vorgetragenen Versuchen ist eine wichtige Seite der Erscheinung unbeachtet geblieben. Während die Flamme nämlich die Elektricität eines genäherten Körpers zerstört, wird sie selbst mit Elektricität derselben Art geladen, die jener besitzt. Die Untersuchung der Elektricität der Flamme unter diesen Umständen gewährt daher eine Kenntnifs der Elektricität des genäherten Körpers, und zwar oft noch in dem Falle, wo die directe Untersuchung derselben nicht möglich ist. Man halte zum Beispiel eine geriebene Harzfläche in einer solchen Entfernung über ein Elektroskop, dafs dasselbe nicht afficirt wird; versieht man den Zuleiter des Elektroskops mit einer Flamme oder einem glimmenden Körper, so zeigt das Instrument sogleich Harz-Elektricität an. Der brennende Körper giebt daher ein Mittel ab, die Empfindlichkeit eines Elektroskops aufserordentlich zu erhöhen. Diese höchst wichtige Anwendung der brennenden Körper ist im Jahre 1787 von Bennet [1]) und Volta [2]) gemacht, und zur Erforschung der atmosphärischen Elektricität und der Elektricität bei Verdampfung benutzt worden.

Alexander von Humboldt [3]) hat die elektri-

1) *Philosophical transactions f.* 1787 *. *p.* 288. (Die Abhandlung ist am 10. Mai d. Jahres gelesen.)

2) Volta, Meteorologische Briefe; deutsch (v. Schäffer) *. 1793. S. 85 folg. (Der bezügliche Brief ist im Juli 1787 an Lichtenberg geschrieben.) S. 137.

3) v. Humboldt, Versuche über d. gereizte Muskel und Nervenfaser *. 1797. Bd. I S. 440.

sche Wirkung verschiedener Flammen untersucht, und dieselbe bei der Flamme von Oeldocht, Wachslicht, Schwefel, Wasserstoff und Phosphor gleich gefunden.

Bonnycastle [1]) fand, dafs die Schwefelflamme nur dann wirkt, wenn sie sehr intensiv, fast weifs erscheint, nicht aber wenn sie blau und auf eine kleine Stelle des Schwefels beschränkt bleibt.

Von den versuchten Erklärungen dieser Erscheinungen nehme ich die vorweg, welche eigens dazu erfundene Ursachen annehmen. Waitz stellte die Meinung auf, dafs die elektrische Materie sehr wenig von der Feuermaterie verschieden sey. Bonnycastle nahm an, dafs die Flamme der Elektricität, welche durch sie hindurchgehe, eine strahlende Kraft verleihe. Petrina hat in neuster Zeit gemuthmafst [2]), dafs der zur Flamme hinzuströmende Sauerstoff nur bei einem bestimmten elektrischen Zustande eine chemische Verbindung eingehe, und diesen Zustand bis auf eine beträchtliche Entfernung von der Verbindungsstelle annehme und behaupte.

Bei weitem die Mehrzahl der Physiker hat angenommen, dafs die Flamme in den beschriebenen elektrischen Erscheinungen nur secundär wirkt, und dafs die unmittelbare Ursache derselben der Luft- und Dampfstrom ist, den die Hitze der Flamme erzeugt. Schon du Tour leitete 1747 die Wirkung der Flamme von den aus ihr ausströmenden flüchtigen Theilen her, welche sich mit der Elektricität eines genäherten Körpers laden und dieselbe fortführen [3]). Aber der Beweis, den er dadurch zu geben glaubte, dafs er die Flamme durch Papier- und Glasschirme von dem elektrisirten Körper trennte und so ihre Wirkung aufhob, ist nicht genügend.

1) *Quarterly Journal*, 1829. Schweigger's Jahrbuch d. Chemie *. Bd. LVIII S. 194.

2) Poggendorff's Ann. der Physik u. Chemie *. Bd. LVI S. 463.

3) *Mémoires présentés à l'Acad. d. Sciences* *. *T. I p.* 345.

Auch in einer folgenden Abhandlung [1]) ist der Verfasser nicht glücklicher; es wird nur der Fall berücksichtigt, in welchem die Flamme auf einen vertical über ihr stehenden Körper wirkt, und es wird gezeigt, dafs ein Wasserstrahl, der die Stelle des Dampfstroms einnimmt, gleiche Wirkung mit demselben äufsert. Der Versuch, in welchem die Rauchsäule einer ausgelöschten Kerze eben so wie die Flamme wirkt, ist in Bezug auf die angeführte Behauptung nicht schlagend, da die Wirkung des Rauches an die Bedingung geknüpft ist, dafs der Docht der Kerze fortglühe.

Die aufgestellte Erklärung wird besser unterstützt durch die oben angeführten Versuche Priestley's, aus welchen hervorgeht, dafs die Luft rings um einen brennenden, nicht blofs unverändert glühenden, Körper leitend wird, und daher die Entladung einer Batterie durch einen Raum hindurch vermittelt, in welchem dieselbe nicht stattfindet, wenn er nur mit gewöhnlicher Luft erfüllt ist.

Volta hat die Wirkung der Flamme mit der ihm eigenthümlichen Ausführlichkeit behandelt, und ihr einen grofsen Theil seiner meteorologischen Briefe gewidmet. Derselbe geht bei der Erklärung dieser Erscheinung von der Wirkung einer metallischen Spitze aus, die, einem stark elektrisirten Körper genähert, seine Elektricität eben so wie die Flamme raubt, und elektrisch wird. Hier sey es der an der Spitze durch die Elektricität selbst hervorgebrachte Luftstrom, der die Spitze in gleicher Zeit mit viel mehr Lufttheilchen in Berührung bringe, als bei ruhiger Luft, und sie veranlasse, in kurzer Zeit die Elektricität des genäherten Körpers anzunehmen, oder ihm die ihrige abzugeben. In dem Falle, dafs die Elektricität des genäherten Körpers zu schwach, oder die Entfernung der Spitze von ihm zu grofs sey, bleibe der elektrische Wind und damit auch die Wirkung der Spitze

1) *Mémoires présentés à l'Acad. d. Sciences* *, *T. II p.* 246.

aus. Alsdann erhalte die Spitze von dem dargebotenen Körper nur Elektricität durch Influenz (zufällige wird sie hier genannt) die bei Entfernung des Körpers wieder verschwindet [1]). Was nun bei der Spitze im günstigen Falle durch den elektrischen Wind bewirkt wird, das geschehe bei der Flamme in allen Fällen durch den fortwährend aufsteigenden heftigen Luftstrom, dessen Wirkung aber noch durch einen andern Umstand unterstützt werde.

Es ist hier zuvörderst zu bemerken, dafs unsere jetzigen Erfahrungen dieser Erklärung der Wirkung von Spitze und Flamme durchaus widersprechen. Der elektrische Wind ist nicht Ursache, sondern Folge der starken Elektrisirung einer Spitze, und der stärkste Luftstrom, der durch einen Blasebalg gegen einen elektrisirten Körper getrieben wird, vermag nicht diesem die Elektricität früher zu rauben, als es dieselbe Luft ruhend gethan haben würde.

Der andere Umstand, fährt Volta fort, der die Wirkung der Flamme hervorbringt, ist, dafs die Luft durch die Verdünnung und durch die Hitze leitend wird, und die heifse dünne Luft viel leichter Elektricität aufnimmt und abgiebt, als die kalte. Von der Stelle der Flamme erstreckt sich daher ein leitender Raum, der eine viel gröfsere Ausdehnung hat, als der sichtbare Theil der Flamme selbst. Diefs wird dadurch bewiesen, dafs die Flamme in eine Laterne eingeschlossen werden kann, ohne ihre Wirkung ganz zu verlieren, wenn nur für hinreichenden Luftzug in derselben gesorgt ist.

Der letzte Erklärungsgrund fällt mit dem von Priestley gegebenen zusammen, nur dafs dieser den leitenden Raum mit Ausflüssen der Flamme erfüllt denkt, während Volta hauptsächlich der heifsen Luft die Leitungsfähigkeit zuschreibt. Diese Annahme hat sich aber nicht be-

1) *Meteorologische* Briefe etc. S. 151 folgd.

währt. Read [1]) brachte ein Paar geladene elektroskopische Pendel in einen heifsen Backofen; obgleich die Hitze so stark war, dafs das eine Pendel zerstört wurde, fand sich das andere nach dem Herausnehmen noch elektrisch. Dieser Versuch ist von Erman [2]) in einem stark ziehenden Windofen mit gleichem Erfolge wiederholt worden.

A. von Humboldt [3]) hat die Wirkung der Flamme der Leitungsfähigkeit ihrer Ausströmungen insgesammt zugeschrieben, die je nach der Natur der Flamme aus verkohlten mechanisch fortgerissenen Theilen des brennenden Körpers, aus Wasserdampf, Kohlensäure, Oeldampf, unvollkommener Schwefelsäure, Phosphorsäure und zusammengesetzteren Säuren bestehen, die in einer luftverdünnten, an Sauerstoff armen Atmosphäre eingehüllt sind.

2) Die Flamme wirkt durch Dampfspitzen.

Alle bisherigen, durch Versuche unterstützten Erklärungen der elektrischen Flammenwirkung gehen darauf hinaus, zwischen der Flamme und dem ihr nahestehenden elektrisirten Körper eine unsichtbare leitende Verbindung anzunehmen, durch die eine wirkliche Mittheilung von Elektricität stattfindet. Aber hiermit sind nur wenige ganz specielle Versuche zu erklären, und die wichtigsten Wirkungen der Flamme bleiben gänzlich räthselhaft. Ich stellte bei heiterem Himmel ein Elektroskop auf freiem Felde auf, und versah es mit einem 2 Fufs langen Zuleiter. Während einer Stunde war keine Divergenz im Elektroskope merkbar, die augenblicklich ein-

1) *Summary view of the electricity of the earth. Lond.* 1793. Saxtorph, Elektricitätslehre; deutsch von Fangel *. 1803. Th. I S. 222.

2) Abhandlungen der Academie der Wissenschaften. Berlin 1819 *. 11. Seite d. Abhandl.

3) Versuche über d. gereizte Muskel und Nervenfaser *. Th. I S. 439.

trat, als der Zuleiter abgenommen und eine Weingeistflamme oder ein Stück glimmenden Zündschwammes an dem Knopfe des Instruments angebracht war. Es ist nicht einzusehen, wie der Dampf der Flamme und des Schwammes in einem Augenblicke mit mehr elektrisirten Lufttheilchen in Berührung komme als der fufslange Zuleiter in einer Stunde. — Eine isolirte horizontale Metallscheibe wurde in 8 Zoll Entfernung über einer Weingeistflamme befestigt, die in einer Metalllampe brannte, und mit einem Bennet'schen Goldblattelektroskope in Verbindung gesetzt. Als die Lampe elektrisirt war, zeigte das Elektroskop 3 Linien Divergenz, während ein anderes mit der Lampe verbundenes Elektroskop schnell auf 2 Linien Divergenz sank. Wurde die Metallscheibe elektrisirt, so stieg das Elektroskop der Lampe auf 4 Linien, und sank dann, während das Elektroskop der Scheibe schnell bis 5 Linien sank und dann zusammenfiel. Bei jedem Versuche aber fielen *beide* Elektroskope sogleich zusammen, wenn eins derselben ableitend berührt wurde. Hier ist eine dampfförmige Verbindung zwischen Lampe und Metallscheibe deutlich. Aber der Versuch ist noch in einer andern Weise anzustellen. Es wurde neben einer mit Weingeist gefüllten Metalllampe von 8 Linien Höhe eine Kupferscheibe (3″ 11‴ Durchmesser) an einem Schellackstiele vertical angebracht, so dafs die Verbindungslinie der Dochtspitze mit der Mitte der Scheibe normal gegen die Ebene der Scheibe und horizontal lag, und ungefähr $3\frac{3}{4}$ Zoll mafs. Um die Lampe war ein Cylindermantel aus Kupferblech, 13 Lin. hoch, 9 Lin. breit, gelegt, und die Kupferscheibe mit einem Elektroskope verbunden, dessen Goldblätter ungefähr 1 Zoll lang waren. Dieser Apparat ist in Fig. 10 Taf. IV abgebildet. Als die Lampe angezündet und durch Berührung mit dem Pole einer trocknen Säule elektrisirt war, zeigte das Elektroskop sogleich 3 Linien Divergenz, und diese sank auf $2\frac{1}{2}$ *Lin.*, als die Lampe durch einen Draht mit den Gas-

röhren des Hauses verbunden wurde. Aber diese Divergenz wurde durch die Flamme nicht merklich gestört und betrug nach 2 Minuten noch 2 volle Lin. Als die Kupferscheibe elektrisirt worden war und die Lampe wiederum eine vollkommene Ableitung erhalten hatte, sank das Elektroskop langsam zusammen, blieb aber bei 3 Lin. Divergenz stehen, und zeigte noch nach zwei Minuten eine Divergenz von $2\frac{1}{3}$ Linien. War die Lampe nicht angezündet, so sank das Elektroskop nach Berührung mit einem Pole der trocknen Säule in zwei Minuten von 13 auf 12 Linien. Ich habe diese Versuche häufig wiederholt, und immer mit demselben Erfolge. Sie widersprechen der schon an sich unwahrscheinlichen Annahme, dafs die ganze, zwischen der Flamme und der gänzlich gegen sie gedeckten Kupferscheibe befindliche Luftschicht von der kaum 4 Linien hohen Flamme im Augenblicke mit leitendem Dampfe angefüllt worden sey. An dem einen Ende dieser Luftstrecke befindet sich die Flamme, an dem andern das Elektroskop, aber die Elektrisirung des letzteren wird nicht aufgehoben durch vollkommene Ableitung der Flamme, wie es doch der Fall seyn müfste, wenn jene Strecke auch nur mit einem Halbleiter erfüllt wäre. Dafs die Flamme die Elektricität des Elektroskops bis auf einen gewissen Grad vermindert, und ihm nur Elektricität von gewisser Stärke zuführt, steht ganz im Einklange mit der folgenden Erklärung der Flammenwirkung, die sich als die wahrscheinlichste ergiebt, und durch später aufgeführte Versuche unterstützt wird.

Von der Flamme strömt fortwährend ein dichter Dampfstrom aus, der sich als zusammenhängende Schicht in die Luft erhebt. Aber er behält diese Form nur bis zu einer geringen Höhe. Indem die Luft von allen Seiten in den Dampf eindringt, und dieser, durch die Glühhitze zersetzt, sich mit Theilen der Luft verbindet, wird die continuirliche Masse vielfach eingeschnitten und zerrissen, und es bleiben von ihr nur Fäden übrig, die sich

mehr und mehr verdünnen, und in die Luft zerstreuen. Von der die Elektricität leitenden Dampfmasse in und über der Flamme gehen hiernach leitende Fäden aus, die von einander durch die gebildeten nichtleitenden Gasarten und durch heifse Luft getrennt sind, und nothwendig in Zacken und Spitzen verlaufen. Diefs vorausgesetzt, haben wir die Flamme zu betrachten als einen guten Elektricitätsleiter, der mit einer Menge, nach allen Seiten in die Luft hinausragender Spitzen versehen ist, und zwar mit solchen, die an Vollkommenheit alle in der Natur vorkommende Spitzen übertreffen. Ueberträgt man auf diesen Leiter die Erfahrungen, die an unvollkommenen Spitzen gemacht worden sind, so ergeben sich, nach den sonst bekannten Eigenschaften der Elektricität, die elektrischen Wirkungen der Flamme mit Leichtigkeit. Ich lasse die Ableitung der complicirteren Fälle hier folgen.

Von einem mit Spitzen versehenen Leiter strömt eine desto gröfsere Menge der ihm mitgetheilten Elektricität aus, je vollkommener seine Spitzen sind; von der Flamme entfernt sich auch die geringste Menge Elektricität. An einer Spitze ist die elektrische Dichtigkeit um vieles gröfser, als an jeder andern Stelle des Leiters; es läfst sich zeigen, dafs an den Dampfspitzen der Flamme die Dichtigkeit der Elektricität sehr grofs sey. Nähert man nämlich der elektrisirten Flamme einen nicht elektrisirten Leiter, aber nur so weit, dafs derselbe von den Dampffäden nicht erreicht wird, so wird der Leiter durch Influenz elektrisirt, und zwar erhalten seine der Flamme nächsten Punkte Elektricität entgegengesetzter Art (in Bezug auf die der Flamme mitgetheilte Elektricitätsart, ich werde sie Influenzelektricität *erster* Art nennen). Die elektrische Dichtigkeit dieser nächsten Punkte hängt ab von der Entfernung derselben von den Dampfspitzen und von der elektrischen Dichtigkeit der letzteren. Aber auch *bei grofser* Entfernung sind diese Punkte so stark elek-

trisch, dafs die daselbst angehäufte Elektricität den Leiter verläfst, der daher die Influenzelektricität *zweiter* Art zurückbehält, die mit der Elektricität der Dampfspitze gleichartig ist. Dieser zusammengesetzte Erfolg läfst es so erscheinen, als ob die der Flamme mitgetheilte Elektricität auf den genäherten Leiter wirklich übergegangen sey. — Nähert man einen elektrisirten Leiter einer Flamme, so werden die Dampfspitzen der letzteren durch Influenz elektrisch, aber die erhaltene Elektricität strömt von ihnen fortwährend aus, und der Flamme bleibt die Influenzelektricität *zweiter* Art, die mit der gleichnamig ist, die der genäherte Leiter besitzt. Zugleich aber wirken die elektrisirten Dampfspitzen wie in dem vorigen Falle, und der Erfolg dieser Wirkung ist so, als ob die Elektricität der Spitzen zu der des genäherten Leiters übergegangen wäre. Da diese beiden Elektricitäten ungleichnamig sind, so verliert der genäherte Körper seine Elektricität fortwährend. Aber dieser Verlust ist nicht unbegränzt. Da nämlich die Stärke der Elektrisirung der Dampfspitzen abhängt von der elektrischen Dichtigkeit des genäherten Körpers, so mufs, wenn diese unter eine gewisse Gränze gesunken ist, die Wirkung der Spitzen aufhören. Die Flamme entzieht einem genäherten Körper daher nur einen Theil seiner Elektricität, so lange ihre Dampfspitzen ihn nicht wirklich erreichen, sondern nur durch Influenz auf ihn wirken. Es würde ermüdend seyn, die Erscheinungen der Flamme weiter zu verfolgen, und auch überflüssig, da sie sich alle in derselben Weise ohne Schwierigkeit ableiten lassen.

Wird eine Metallspitze mit einer leitenden, an einer Seite offenen Hülle umgeben, so sinkt ihre elektrische Dichtigkeit, und kann durch die Dimensionen der gewählten Hülle ganz auf Null gebracht werden. Eine feine, $3\frac{1}{2}$ Lin. lange Nadelspitze auf einer Metallscheibe wurde mit einen 13 Lin. hohen, 9 Lin. weiten Cylindermantel umgeben. Auch bei stärkster Elektrisirung der

Scheibe blieb die Spitze unelektrisch, und wirkte daher nicht auf einen genäherten Leiter. Sucht man die Wirkung der Dampfspitzen einer Flamme in gleicher Weise aufzuheben, so gelingt dieſs nicht. Als ich den in Fig. 10 Taf. IV dargestellten Versuch mit der Abänderung wiederholte, daſs die Weingeistflamme in einer 27 Lin. hohen, $9\frac{1}{2}$ Lin. weiten Blechröhre brannte und Elektricität erhielt, so wurde die verticalstehende Platte dennoch elektrisch, obgleich viel schwächer als früher. Der Grund hiervon ist einleuchtend. Die Röhre hält den aufsteigenden Dampfstrom zusammen, an der Mündung derselben bilden sich Dampfspitzen, die auf die verticale Platte in eben der Weise, wie früher, nur aus gröſserer Entfernung wirken. Die in der Blechröhre brennende Flamme verliert ihre Elektricität eben so vollkommen, wie die frei brennende, und ein über der Röhre angebrachter Leiter wird eben so elektrisch, als wenn dieselbe entfernt worden ist. Diese Versuche, deren Resultat vorauszusehen war, erhalten einige Wichtigkeit durch die Erfahrungen, die in dem Folgenden mitgetheilt werden.

3) Elektrische Eigenschaft glimmender Körper.

Es sind nicht die mit Flamme brennenden Körper allein, welche die Eigenschaft der Spitzen in so ausgezeichnetem Grade besitzen, auch Körper, die nur glimmen, wie Feuerschwamm, Lunte, Räucherkerzen, wirken in derselben Weise. Hier wird die Wirkung nicht durch den Dampf bedingt, sondern durch die Spitzen, welche bei der Verbrennung an der Oberfläche des Körpers selbst entstehen. An der Stelle, wo die Masse, zum Beispiel der Kohle, verbrennt, entsteht eine Grube, deren Rand durch die gebildete Kohlensäure vor der Verbrennung geschützt bleibt. Wo mehrere solcher Gruben, die dicht an einander stehen, zusammentreffen, bleibt ein Höcker unverbrannter Masse stehen, daher eine ebene *Fläche* während der Verbrennung höckerig erscheint. In-

dem aber jeder Höcker, nachdem die heifse Kohlensäure in die Höhe gestiegen und ein neuer Zufluſs von Sauerstoff erfolgt ist, von unten auf zu brennen anfängt, verschwindet er mehr und mehr, und es bleibt von ihm zuletzt nur eine (sogleich wieder zerstörte) Spitze stehen, die wir nach dem elektrischen Verhalten des brennenden Körpers als eine ziemlich vollkommene Spitze zu betrachten haben. Auf diese Spitzen nämlich sind die im Vorhergehenden für die Dampfspitzen angegebenen Folgerungen anwendbar, wenn wir berücksichtigen, daſs die Dampfspitzen in der Luft ihre Stellung fortwährend ändern, die Kohlenspitzen hingegen an der Oberfläche des verbrennenden Körpers bleiben und daselbst stets durch neue ersetzt werden. Mit dieser Erklärung stehen alle elektrische Wirkungen eines glimmenden Körpers im Einklange, und es läſst sich von der Richtigkeit derselben aufserdem ein schlagender directer Beweis geben. Ist nämlich nicht die Gluht, nicht der aufsteigende Dampf, sondern die Spitze die Bedingung jener Wirkungen, so müssen sie sich in derselben Weise aufheben lassen, wie die Wirkung einer künstlich dargestellten Spitze (S. 557). Dieſs gelingt in vollkommener Weise. Ich befestigte zwei horizontal liegende Kupferscheiben (3 Zoll 11 Linien Durchmesser) an Schellackstielen in einer Entfernung von $5\frac{1}{2}$ Zoll über einander, und verband die obere Scheibe mit einem Elektroskope, die untere mit dem Pole einer trocknen Säule, deren anderer Pol abgeleitet war (siehe Fig. 11 Taf. IV). Als ein Stück glimmenden Zündschwamms von 1 Zoll Länge auf die andere Scheibe gestellt wurde, divergirte das Elektroskop sogleich 5 bis 6 Lin., aber dieser Erfolg blieb vollständig aus, als der Schwamm von einem kupfernen Cylindermantel (13 Lin. hoch, 9 Lin. breit) umgeben war, obgleich der Rauch, wie früher, in einer dicken Säule gegen die obere Kupferscheibe schlug [1]).

1) Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, daſs bei jedem Versuche zuerst das Elektroskop ableitend zu berühren ist, da man sonst, wo

Bei dem Abnehmen der Hülle trat die Divergenz des Elektroskops wieder ein, und es konnte so der Schwamm abwechselnd wirksam und unwirksam gemacht werden. Auch die sogenannte einsaugende Kraft des glimmenden Schwammes ist in gleicher Weise aufzuheben. Die obere der beiden Kupferscheiben wurde mit der trocknen Säule, die untere mit dem Elektroskope verbunden und mit glimmendem Schwamme versehen. Lag dieser frei, so divergirte das Elektroskop sogleich, war er hingegen von dem Cylindermantel umgeben, so trat keine Spur von Divergenz ein. Endlich wurde noch die untere mit dem Elektroskope verbundene Scheibe durch momentane Berührung mit dem Pole der trocknen Säule elektrisirt, so dafs eine Divergenz von 13 Lin. erfolgte; brachte man glimmenden Schwamm auf die Scheibe, so verlor sich diese Divergenz sehr schnell, erhielt sich aber eine geraume Zeit, wenn der Kupfercylinder aufgesetzt war.

Aus allen diesen Versuchen geht deutlich hervor, dafs der Dampf des brennenden Schwammes die Elektricität nicht leitet, und dafs die bemerkten elektrischen Wirkungen von den Spitzen herrühren, die auf dem Schwamme durch die Verbrennung entstehen. Die Versuche können mit gleichem Erfolge an Baumwollendocht angestellt werden, aber an Räucherkerzen geben sie nicht so reine Resultate, da der Rauch derselben, wenn die Verbrennung heftig ist, die Elektricität in geringem Grade leitet. Um dem störenden Einflusse des Rauchs zu entgehen, liefs ich einen Zoll lange Kerzen verfertigen aus Kohlenpulver und einem wenig Salpeter, welche Stoffe mit Traganthschleim angerührt wurden. Diese Kerzen geben keinen Rauch, der vorhandene Dampf wurde dadurch unschädlich gemacht, dafs ich die Verbrennung von

man hier keine Divergenz erhalten sollte, eine solche erhält (höchstens von einer halben Linie), die der Influenz der Metallkörper zugehört, *und* auch ohne Anwendung des glimmenden Körpers eintritt.

von unten nach oben fortschreiten liefs. Die Kerze wurde nämlich an der oberen der beiden erwähnten 5 Zoll über einander stehenden Kupferscheiben befestigt, und ihre Spitze gegen die Mitte der unteren Scheibe gerichtet (siehe Fig. 12 Taf. IV). Jede der beiden Scheiben war isolirt mit einem Elektroskope verbunden; die obere Scheibe wurde elektrisirt, und der Stand der Elektroskope in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ Minute beobachtet. Der Versuch gab folgende Werthe:

	verflossene Zeit.	oberes Elektroskop mit Kerze.	unteres Elektroskop.
Kerze frei brennend	0 Min.	12 Lin.	$3\frac{1}{2}$ Lin.
	$\frac{1}{2}$	3	$2\frac{1}{4}$
	1	1	$2\frac{1}{4}$
		(entladen)	$2\frac{1}{4}$
neue Kerze, von einem 13‴ hohen, 9‴ weiten Cylindermantel umgeben	0 Min.	$12\frac{1}{2}$ Lin.	0 Lin.
	$\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	0
	1	$10\frac{1}{2}$	0
	4	$8\frac{1}{2}$	0

Während also die Kerze frei glimmend in einer Minute fast alle empfangene Elektricität verlor, hatte sie noch nach vier Minuten den gröfsten Theil derselben behalten, wenn sie von einer leitenden Hülle umgeben war. Im ersten Falle elektrisirte sie eine nahestehende Scheibe, und diese behielt ihre Elektricität, als die Kerze eine Ableitung erhielt, im zweiten Falle trat keine Elektrisirung der Scheibe ein. Diese Versuche wurden mit gleichem Erfolge öfter wiederholt; ich änderte sodann auch die Lage der Kohlenkerze, indem ich sie an eine vertical gestellte Scheibe horizontal befestigte und ihr in 5 Zoll Entfernung die zweite Scheibe gleichfalls vertical gegenüberstellte (Fig. 13 Taf. IV). Folgende sind die Resultate eines dem obigen ähnlichen Versuchs:

	verflossene Zeit.	Elektroskop 1 mit Kerze.	Elektroskop 2.
Kerze frei	0 Min.	12 Lin.	
	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	2 Lin.
Kerze unter Cylindermantel	0 Min.	12 Lin.	
	$\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	0 Lin.
	1	$10\frac{1}{2}$	0
	2	9	0

Auch hier spricht sich die Wirkung der Hülle unzweideutig aus. Die Elektrisirung des Elektroskops 2 ist nicht bedeutend, weil sie erst in einiger Zeit stattfindet, während welcher die momentan elektrisirte Kerze fortwährend Elektricität verliert. Wünscht man stärkere Elektricitätsanzeige, so hat man, falls man nicht eine stärkere Elektrisirung der Kohle anwenden will, dieselbe nur längere Zeit constant zu erhalten. Als die Kohlenkerze mit dem Pole der trocknen Säule verbunden blieb, stieg das Elektroskop 2 (der gegenüberstehenden Scheibe) in wenigen Secunden auf 5 Lin. Divergenz, erhielt aber in längster Zeit keine Divergenz, als die Kohle mit der Hülle umgeben war.

In den bisherigen Versuchen, die ich nur ihrer Wichtigkeit wegen in der Anordnung variirt habe, da sie wesentlich identisch sind, ist der Elektricitätsverlust einer glühenden Kohle und die Elektrisirung eines nahestehenden Leiters beobachtet worden; in dem folgenden Versuche, der mit der Anordnung, Fig. 13 Taf. IV, ausgeführt wurde, ist hingegen die Elektrisirung der Kohle und der Elektricitätsverlust des elektrisirten Leiters untersucht worden.

	verflossene Zeit.	Elektroskop 2.	Elektroskop 1 mit Kerze.
Kerze frei	0 Min.	12 Lin.	
	$\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{4}$	$3\frac{1}{2}$ Lin.
	1	11	$3\frac{1}{2}$
	$1\frac{1}{2}$	$10\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
	2	$10\frac{1}{3}$	$3\frac{1}{2}$
	3	10	$3\frac{1}{2}$
		(entladen)	$3\frac{1}{2}$
Kerze unter Cylindermantel	0 Min.	12 Lin.	0 Lin.
	$\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{3}$	0
	1	—	0
	2	11	0
	3	$10\frac{3}{4}$	0
Kerze frei			3

Während die freibrennende Kohle zu $3\frac{1}{2}$ Lin. Divergenz elektrisirt wurde, blieb sie, mit der Hülle umgeben, völlig unelektrisch. Der Einfluſs, den die Kohle auf den Elektricitätsverlust der nahestehenden Scheibe ausübte, ist nur gering, wie dieſs nicht anders erwartet werden konnte. Der Erfolg rührt nämlich davon her, daſs eine bis $3\frac{1}{2}$ Lin. Divergenz elektrisirte Kohle in der angewandten Entfernung eine Scheibe nur schwach zu elektrisiren vermag, ein ähnlicher Fall wie der, welcher bei der Wirkung der Flamme erörtert worden ist. Beiläufig ist noch zu erwähnen, daſs die letzten Versuche (wie alle früheren) die bisherige Meinung von dem Uebergange der Elektricität von dem elektrisirten Körper zu dem brennenden gänzlich zurückweisen, da der Elektricitätsverlust des ersteren wenig verschieden ausfällt, die entgegenstehende Kohle mag eine beträchtliche oder keine Elektrisirung von ihm erfahren.

Es sind noch einige Erfahrungen übrig, die als Zusätze zu dem Vorhergehenden hier vereinigt werden. Nicht jeder brennende Körper wirkt elektrisch durch

Dampfspitzen oder durch feste Spitzen, da hierzu noch die Bedingungen gefordert werden, dafs der Dampf die Elektricität leite oder der Stoff des Körpers die Spitzenbildung erlaube. Ein Beispiel hiervon giebt der Schwefel. Der Schwefeldampf und die schweflige Säure isoliren die Elektricität, und da der Schwefel flüssig wird, ehe er verbrennt, so können sich an ihm keine Spitzen bilden. Der in Masse brennende Schwefel hat die elektrischen Eigenschaften der brennenden Körper nicht. Ich stellte zwei Kupferscheiben horizontal über einander und brachte auf die untere Scheibe eine mit Schwefel angefüllte Kupferschale von einem Quadratzoll Grundfläche. Als die ganze Schale mit flüssigem brennenden Schwefel erfüllt war, behielt die obere, in der Entfernung von 2 Zoll stehende Scheibe die ihr mitgetheilte Elektricität vollkommen. Wurde aber mit einem Glasstabe ein Tropfen des brennenden Schwefels aus der Schale genommen, so entzog derselbe, selbst in einer Entfernung von 5 Zoll unter die Scheibe gehalten, derselben ihre Elektricität völlig. Es konnte diefs nur Folge des bei freiem Zutritte der Luft leitend gewordenen Dampfes seyn (durch Oxydirung desselben zu Schwefelsäure?), wie sich da durch zeigte, dafs eine 3 Zoll lange Blechröhre, unter welcher die Schwefelflamme brannte, ihre Wirkung ungeändert liefs.

Ein anderes hieher gehöriges Beispiel giebt die Davy'sche Glühlampe. Dieselbe brennt ohne Flamme, aber der reichlich ausströmende Dampf leitet die Elektricität sehr gut und wirkt vollkommen wie eine leitende Flamme. Es wurde eine Glühlampe, deren Platinspirale durch und durch hell glühte, auf eine horizontale Kupferscheibe gestellt, und ihr zur Seite eine Kupferscheibe vertical aufgerichtet, deren Ebene von der Spirale 2 Zoll 2 Lin. entfernt war (Fig. 10 Taf. IV). Die Lampe war mit einem kupfernen Cylindermantel umgeben. Theilte man einer der beiden Scheiben Elektricität mit, so zeigte

sich die andere Scheibe sogleich elektrisch, und sie blieb es, als die ursprünglich elektrisirte Scheibe eine Ableitung erhielt. Da die Lampe bis zur äufsersten Windung des Platins 10 Lin., die sie umgebende Hülle 18 Lin. hoch war, der höchste Punkt der 2 Zoll 2 Lin. entfernten Kupferscheibe 1 Zoll 10 Lin. über der Basis der Lampe lag, so folgt, dafs von keinem Punkte der glühenden Platinspirale eine gerade Linie durch die Luft gezogen die Scheibe traf. Die elektrische Wirkung der Glühlampe rührt also nicht von dem glühenden Platin her, eine Folgerung, die weiter unten auf merkwürdige Weise bestätigt werden wird.

Bei vielen Flammen tritt die Wirkung der Dampfspitzen und die der Kohlenspitzen nach einander auf. Eine brennende Wachskerze zum Beispiel wirkt durch ihre Dampfspitzen; wird sie plötzlich ausgelöscht, so bleibt der Dampf einige Secunden lang leitend und wirkt fort. Dann aber verliert er diese Eigenschaft, und der Docht, durch den reichlichen Zufluſs von Wachs getränkt, bleibt unwirksam, so dafs die rauchende Kerze keinen Einfluſs auf einen genäherten elektrisirten Körper ausübt. Hat der Zufluſs von Wachs aufgehört, so verglimmt der Docht und die an ihm sich bildenden Kohlenspitzen werden elektrisch wirksam. Auf diese Weise erklären sich die vielen einander widersprechenden Angaben über das Leitungsvermögen des Rauches einer ausgelöschten Kerze.

3) Störung der elektrischen Wirkung flammender und glimmender Körper.

Bei allen vorhergehenden Versuchen ist die Verbrennung der entzündeten Körper möglichst vollkommen erhalten worden. Schwamm und Kohlenkerze wurden durch häufiges Blasen angefacht und von Asche gesäubert, die Weingeistlampe und Glühlampe nur bei intensiver Verbrennung gebraucht. Mit dieser Vorsicht ist jede Störung der angegebenen Wirkungen vermieden wor-

den. Anders aber ist es, wenn die Verbrennung der untersuchten Körper nicht vollkommen vor sich geht; es tritt dann eine Modification der Versuche ein, die indefs, weit entfernt, das hier aufgestellte Princip der Wirkungen zweifelhaft zu machen, durch dasselbe erklärt wird, und ihm daher zur Stütze dient. Diese Modification ist folgende. Ich habe bei jedem einzelnen Versuche nicht angegeben, ob er mit der einen oder der andern Elektricitätsart angestellt worden, da er mit jeder Art gleich gut gelang; bedient man sich aber einer gemäfsigten Verbrennung, so sieht man einen bestimmten Versuch viel leichter und schlagender mit einer bestimmten Elektricitätsart gelingen. Diefs ist an den Kohlenkerzen leicht zu zeigen. Auf einer der beiden Scheiben, die vertical in 5 Zoll Entfernung einander gegenüberstanden (Fig. 13 Taf. IV) wurde eine Kohlenkerze befestigt, die bis über die Hälfte in Gluth und mit Asche bedeckt war; wurde an diese Scheibe der positive Pol einer trocknen Säule angelegt, so divergirte das mit der andern Scheibe verbundene Elektroskop nur langsam und mit höchstens 2 Lin., war hingegen der angelegte Pol der negative, so divergirte das Elektroskop schnell und mit mehr als 5 Lin. Im Gegensatze hiermit, divergirte das mit der Kerze verbundene Elektroskop schneller und stärker, wenn die gegenüberstehende Scheibe positiv, als wenn sie negativ elektrisch gemacht war. Es hatte, um einen kurzen Ausdruck zu gebrauchen, den Anschein, als ob die negative Elektricität aus der Kerze leichter hinausgehe, als die positive, und die positive leichter hineintrete, als die negative. Das Umhüllen mit dem Cylindermantel hob übrigens auch hier jede Wirkung der Kerze auf.

Um diese sonderbare Erscheinung zu erklären, hat man sich der bekannten Erfahrung zu erinnern, dafs bei Verbrennung der Kohle eine Elektricitätsentwicklung statt*findet*, und zwar so, dafs die aufsteigende Kohlensäure

positiv, die Kohle negativ elektrisch wird [1]). Die auf der glühenden Kohle entstandenen Spitzen sind schon ursprünglich negativ elektrisch, und müssen daher stärker elektrisch werden und kräftiger wirken, wenn ihnen negative, als wenn ihnen positive Elektricität zugeführt wird. Diese Erklärung schliefst sich so leicht den früher gegebenen Ableitungen an, dafs nicht die hier betrachtete Erscheinung auffallen kann, sondern vielmehr, weshalb dieselbe nicht häufiger beobachtet wird. Hierauf antwortet die Erfahrung, dafs die eigenthümliche Elektricität der brennenden Kohle am stärksten bei mäfsiger Gluth derselben merkbar wird, wie denn schon Volta [2]) diese Elektricität nur bei schwachem Luftzuge und absichtlich verzögerter Verbrennung der Kohle aufzeigen konnte.

Die Kohle wirkt durch ihre negativ elektrischen Spitzen, und nicht durch ihren positiv elektrischen Dampf; wäre das Letztere der Fall, so würde nach der aufgestellten Erklärung die Wirkung auf die beiden Elektricitätsarten genau im umgekehrten Sinne stattfinden müssen. Es würde dann scheinen, als ob die positive Elektricität leichter aus dem brennenden Stoffe entweiche, als die negative, und die negative Elektricität leichter eintrete als die positive. Ein solcher Fall kommt in der Natur vor. Es giebt eine Verbrennung der Art, dafs an dem glühenden Körper keine Spitze entstehen und die elektrische Wirkung allein von den stark positiv elektrischen Dampfspitzen ausgehen kann. Diefs ist die Verbrennung an der Davy'schen Glühlampe, und die auf-

1) Ich überzeugte mich leicht hiervon, indem ich auf den aufgeschraubten Teller eines Behrens-Fechner'schen Elektroskops eine brennende Kohlenkerze stellte, oder dieselbe unter einen Trichter von Drahtgaze hielt, der mit dem Stifte des Elektroskops in Verbindung stand; im ersten Falle gab das Instrument sogleich negative, im zweiten positive Elektricität an.

2) Meteorologische Briefe *, S. 200.

fallenden elektrischen Wirkungen derselben sind bekannt, da Hr. Erman sie vor vielen Jahren entdeckt und ihnen eine eigene Abhandlung [1]) gewidmet hat. Ich stellte eine messingene Glühlampe, deren Platinspirale schwach glühte, neben einer vertical stehenden Kupferscheibe auf, so dafs die Spirale 2 Zoll 2 Lin. von der Scheibe entfernt war (Fig. 10 Taf. IV). Die 10 Lin. hohe Lampe wurde von einem 13 Lin. hohen Cylindermantel aus Kupferblech umgeben, und ich überzeugte mich, dafs die glühende Spirale von keinem Punkte der verticalen Scheibe aus gesehen werden konnte. Als die Lampe positiv elektrisirt war, divergirte das mit der Scheibe verbundene Elektroskop sogleich, und behielt seine Divergenz, nachdem die Lampe eine vollkommene Ableitung erhalten hatte; bei negativer Elektrisirung der Lampe trat nur eine geringe Divergenz des Elektroskops ein. Wurde hingegen die verticale Scheibe negativ elektrisirt, so divergirte ein mit der Lampe verbundenes Elektroskop sogleich, und wurde nur sehr wenig bewegt, als der Scheibe positive Elektricität gegeben war. Es sind also die Erscheinungen, die an der Kohlenkerze bemerkt wurden, nur mit dem Unterschiede, dafs die in jedem Falle angewandte Elektricitätsart die entgegengesetzte von der ist, die dort zu demselben Effecte gebraucht wurde. Um die selbstständige Elektricitätsentwicklung an der Glühlampe zu untersuchen, wurde dieselbe auf den Teller des Behrens-Fechner'schen Elektroskops gestellt, dessen Polplatten 11 Lin. von einander standen. Es machte sich sogleich negative Elektricität merkbar, und zwar in solcher Stärke, dafs von Secunde zu Secunde das Anschlagen des Goldblättchens an die Polplatte durch Ableitung verhindert werden mufste. Diese starke Elektricitätsentwicklung trat aber nur ein, wenn die Spirale mäfsig, und zwar nur in

1) Ueber eine eigenthümliche reziproke Wirkung der zwei entgegengesetzten elektrischen Thätigkeiten. (Gelesen 11. Februar 1819) *Abhandlungen* der Academie der Wissenschaften, 1819.

ihren oberen Windungen glühte; liefs man dieselbe durch und durch weifsglühen, so war die Anzeige von Elektricität sehr schwach, oder blieb gänzlich aus. Hr. Erman hat ausdrücklich bemerkt [1]), dafs die eigenthümlichen Erscheinungen der Glühlampe nur dann stattfinden, wenn die Platinspirale allein in ihren äufsersten Gewinden glüht.

Die Erklärung dieser Erscheinungen ist in dem Obigen bereits gegeben. Es sind die Dampfspitzen, die an der Glühlampe die elektrische Wirkung erzeugen, und da sie eigenthümlich starke positive Elektricität besitzen, so äufsern sie ihre Wirkung unvergleichlich stärker, wenn ihnen positive, als wenn ihnen negative Elektricität zugeführt wird.

II. *Ueber elektrische Abbildungen und Thermographien; von E. Knorr.*

I. Artikel.

Der Erfinder der elektrischen Abbildungen, Hr. Karsten, hat sich in diesen Annalen, Bd. LX, zu zeigen bemüht, dafs die Moser'schen Bilder ihrem eigentlichen Wesen nach elektrische seyen, und dafs die von mir entdeckten Wärmebilder gar nichts mit den Moser'schen zu thun haben (Annalen, Bd. LX S. 14). Die Aufsätze, welche von mir über diesen Gegenstand in deutscher Sprache veröffentlicht worden sind, und welche der Hr. Herausgeber der Annalen in diese aufzunehmen die Gewogenheit gehabt hat, sind nur Auszüge aus meinen Arbeiten über diesen Gegenstand, und deshalb manches darin nur angedeutet. Da nun einige von mir angestellte, theils ältere, theils neuere Versuche, wenn

1) Abhandlungen der Academie der Wissenschaften, 1819, S. 12.

sie etwas ausführlicher angegeben werden, vielleicht einiges zur Aufhellung dieses Gegenstandes beitragen können, so erlaube ich mir im gegenwärtigen Aufsatz auf denselben zurückzukommen, wobei ich im Voraus wegen einiger Wiederholungen um Verzeihung bitte. Zugleich mufs ich bemerken, dafs höchst wahrscheinlich manches über diesen Gegenstand von Andern Bekanntgemachte mir noch fremd blieb, was bei der Entfernung meines Wohnorts von den Mittelpunkten des wissenschaftlichen Lebens Niemanden befremden kann. Auch findet sich ein experimentirender Physiker zu Kasan nicht in so günstigen Verhältnissen, als z. B. in Berlin und Paris; zwar habe ich jetzt ein reiches physikalisches Kabinet zu meiner unbeschränkten Benutzung, wenn mir aber zu irgend einem Versuch ein Stück Glasröhre, gewalzten Zinks, übersponnenen Kupferdrahts, feine Baumwolle, oder sonst dergl. nöthig ist, und es findet sich nicht in einer der Anstalten der Universität vorräthig, so bleibt mir nichts übrig, als ruhig zu warten, bis ich das Nöthige aus St. Petersburg, oder gar aus Berlin oder Paris erhalten habe. Dieſs ist wahrscheinlich Hrn. Karsten nicht bekannt gewesen, als er die Bemerkung machte (Annalen, Bd. LX S. 14):

»Es ist auffallend, dafs Hr. Knorr keine Platten von edlen Metallen angewendet hat, da doch der Gedanke an eine Oxydation bei starker Erhitzung sehr nahe liegen mufste« u. s. w.

In Bezug hierauf könnte ich mich auf ein Schreiben beziehen, welches ich am $\frac{1}{13}^{\text{sten}}$ Dec. 1842 an die Kaiserliche Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg richtete, und welches mit folgenden Worten schliefst:

»Ich bedaure sehr, dafs es mir nicht möglich war, Versuche auf chemisch reinem Silber, Gold und Platin anzustellen, so wie Versuche auf Kupfer und Stahl, unter Verhältnissen, wo keine Oxydation möglich ist.«

Hr. Karsten sagt, S. 14, er sey zu dem Resultate

gekommen, dafs meine Wärmebilder einer Oxydation der Platte zugeschrieben werden müssen; ob ich nun gleich von Anfang derselben Meinung war, so hat es mir doch selbst mit Beihülfe meiner Collegen, der Prof. der Chemie Klaus und Sinin, nicht gelingen wollen, diese Meinung als Wahrheit sicher festzustellen. Ferner sagt Hr. Karsten, S. 15: »Die Anwendung von Daguerreotypplatten war also nicht hinreichend, um darzuthun, dafs die Thermographien keine Oxydationen seyen.« Dieſs habe ich aber auch nie darthun wollen, und ich hoffe weiterhin zu zeigen, wie man daraus, dafs Thermographien Oxydationen seyen, keineswegs mit Sicherheit schliefsen kann, dafs sie *gar keinen* Zusammenhang mit Moser'schen Bildern haben.

Endlich sagt Hr. Karsten, S. 14:

»Dieses zweite Stadium ist nun die neue Entdeckung von Hrn. Knorr, denn überhaupt zuerst die Wärme zur Erzeugung von Bildern angewendet zu haben, kann er nicht behaupten, da dieſs schon vom Prof. Moser geschehen ist, dessen Versuche er aber ganz zu ignoriren scheint.«

Der letzte Vorwurf kann mich wohl nicht treffen, denn ich habe Hrn. Moser's Versuche so weit beachtet, als ich sie kannte, zur Zeit als ich über diesen Gegenstand schrieb; auch erinnere ich mich nicht irgendwo behauptet zu haben, ich sey der erste welcher die Wärme zur Erzeugung von Bildern in Anwendung brachte, dieſs würde ja ein sonderbarer Widerspruch mit mir selbst seyn. Prof. Moser behauptet, nicht mit Wärme, sondern mit etwas anderem, was er dunkles Licht nennt, operirt zu haben; ich hingegen hielt dafür, dafs Moser's dunkles Lichts nichts anderes als Wärme sey. Wäre meine Meinung richtig, so würde doch offenbar folgen, dafs nicht ich, sondern Moser, die Wärme zuerst angewendet, ich aber dieſs nur zuerst erkannt habe. Wäre dagegen Hrn. Karsten's Ansicht richtig, dafs Mo-

ser'sche Bilder elektrische seyen, so würde eben so folgen, dafs nicht er, sondern Moser zuerst die Elektricität zur Erzeugung von Bildern angewendet habe; wobei aber immer noch der wesentliche Unterschied bliebe, dafs der Eine es bewufst, der Andere unbewufst gethan hat. Die Elektricität mit Bewufstseyn zur Erzeugung von Bildern anzuwenden, hatte ich schon mehrere Monate früher, als mir Hrn. Karsten's Versuche bekannt wurden, auf verschiedene Weise versucht, jedoch so gut wie vergeblich, weshalb ich die Möglichkeit elektrischer Bilder nur als Meinung aussprach. Ich bin überhaupt kein Freund von Hypothesen, besonders wo selbige entbehrt werden können, und ziehe es vor, mich stets so viel als möglich an die unmittelbare Erfahrung zu halten, die man bei unseren beschränkten Kenntnissen der Natur auch ohne Hypothesen noch oft genug mifsversteht; deshalb soll der von mir aufgestellte allgemeinere Satz, über die Bedingungen zur Erzeugung von Wärmebildern, auch nichts weiter seyn, als ein möglichst einfacher Ausspruch derjenigen Resultate, welche meine Versuche in dieser Beziehung mir unmittelbar zu ergeben schienen, und ich habe selbst dabei ausdrücklich bemerkt, dafs ich einige Erscheinungen beobachtet, welche ich noch nicht unter einen allgemeinen Gesichtspunkt bringen kann. Ich glaube dadurch den Lehren eines Mannes treu zu bleiben, vor welchem ich eine grofse Verehrung hege, und wenn ich diese Lehren hier anführe, so geschieht dies nur, um mich einigermafsen gegen den Vorwurf der Einseitigkeit zu vertheidigen, der mir anderswo gemacht worden ist, weil ich Hrn. Moser's Hypothese nicht ohne vorgängige Prüfung anerkennen wollte. Ich meine aber folgende Lehren Isaac Newton's (*Phil. natur. prin-principia mathem. De mundi systemate. Liber III. Regulae philosophandi*).

Regula I. Causas rerum naturalium non plures admitti debere, quam quae et verae sint et earum phaenomenis explicandis sufficiant.

Regula IV. In philosophia experimentali, propositiones ex phaenomenis per inductionem collectae, non obstantibus contrariis hypothesibus, pro veris aut accurate aut quam proxime haberi debent, donec alia occurrerint phaenomena, per quae aut accuratiores reddantur aut exceptionibus obnoxiae.

Ich bin weit entfernt Hrn. Moser's Hypothese deshalb nicht zulassen zu wollen, weil das dunkle Licht eine *qualitas occulta* sey, denn es wäre doch leicht möglich, dafs es nur deshalb als solche erschiene, weil wir noch zu wenig davon wissen. Wie lange ist es denn wohl her, dafs die Elektricität für den Physiker nichts besseres war, und in wie vieler Beziehung sind nicht Wärme, Licht, Elektricität und Magnetismus noch heute um nichts besser als *qualitates occultae?*

Um nachzuweisen, dafs Moser'sche Bilder elektrische seyen, stellt Hr. Karsten zunächst den Satz auf:

»Wenn zwei Körper, die irgendwie von einander verschieden sind, in Berührung mit einander kommen, so entsteht ein elektrischer Strom.«

Hierbei wird doch wohl stillschweigend die Bedingung verstanden, dafs die Kette auf irgend eine Weise geschlossen sey? Aber selbst mit dieser Bedingung ist der Satz wohl noch gar manchen Zweifeln unterworfen, und wird, wenn ich nicht irre, wenigstens von manchem achtbaren Physiker, der sich zur chemischen Theorie des Galvanismus bekennt, nicht in dieser Allgemeinheit anerkannt. Wenn dem aber auch wirklich so wäre, so liegt doch noch kein directer Versuch vor, welcher den Einfluſs elektrischer Ströme auf die Entstehung Moser'scher Bilder darthäte. Der Versuch, den Hr. Karsten S. 8 angiebt, kann hier nicht entscheiden, da er noch wiederholt werden muſs, und ich werde in der Folge Gelegenheit haben zu zeigen, wie wenig man sich bei dem in Rede stehenden Gegenstande auf einen alleinigen Versuch verlassen kann. Ich selbst machte im *October 1842* wiederholt folgenden Versuch. Eine Mes-

singplatte, in welche in drei Zeilen unter einander einige Worte gravirt waren, wurde auf gut polirte Kupfer- oder Silberplatten gelegt, und nun der Strom einer stark wirkenden Ettingshausen'schen magneto-elektrischen Maschine so geleitet, dafs er von der einen in die andere Platte übergehen mufste. Tausend Ströme brachten keine bemerkbare Wirkung hervor.

Der Strom wurde durch eine Platte allein geleitet, es war ebenfalls keine besondere Wirkung bemerkbar. Es wurde eine Zeile mit Wachs, eine mit Stearin gefüllt, die dritte leer gelassen; der Erfolg war wie früher.

Statt der magneto-elektrischen Maschine wurde ein Daniell'sches Element genommen, dessen wirkende Kupferfläche 42 Quadratzoll Gröfse hatte, und die Platten eine halbe Stunde im Strome gelassen; die schwachen zweifelhaften Spuren einer Abbildung wiederholten sich in derselben Zeit auch ohne den galvanischen Strom.

Eine starke galvanische Säule stand mir nicht zu Gebot.

Ferner sagt Hr. Karsten zur Unterstützung seiner Ansichten:

1) »Wir wissen, dafs durch Elektricität Abbildungen entstehen.«

Es ist das Verdienst des Hrn. Karsten diefs zuerst gezeigt zu haben; ich wiederholte die Versuche desselben, sobald sie mir bekannt geworden waren, und fand sie im Allgemeinen bestätigt. Vergleicht man das Verfahren Karsten's und Moser's zur Erzeugung von Bildern mit einander, so zeigt sich leicht, dafs zwischen beiden eine bedeutende Verschiedenheit existirt, welche keineswegs dem Schlusse günstig ist, dafs beide Arten von Bildern derselben Ursache zuzuschreiben seyen. Nach Moser wird der abzubildende Körper mit der polirten Platte entweder in Berührung, oder doch ihr sehr nahe gebracht, und eine gewisse Zeit über in dieser Beziehung *zur Platte* gelassen, ohne dafs man dabei irgend weiter

etwas thut. Nach Karsten wird zwischen Körper und Platte ein elektrischer Nichtleiter gebracht, und nun mit Hülfe der Elektrisirmaschine eine Ladung wie bei einer Leidner Flasche bewirkt. Elektrische Spannung allein, ohne wiederholte Entladung zwischen Körper und Platte, ist aber nicht hinreichend zur Erzeugung eines elektrischen Bildes. Um dieſs zu untersuchen, wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Tausendgranfläschchen wurde als Leidner Flasche vorgerichtet, der gravirte Boden blieb unbelegt. Auf die Platte eines sehr unempfindlichen Elektrometers, dessen conische Pendel aus Goldpapier 2 Zoll Länge hatten, wurde eine polirte Daguerre'sche oder Kupferplatte gelegt, welche mit dem Elektrometer in leitender Verbindung war, und mit einem dünnen, möglichst reinen Glimmerblättchen bedeckt; hierauf wurde das Fläschchen so stark geladen, daſs bei einer Annäherung an das Elektrometer aus 4 Zoll Entfernung die Pendel stark gegen das Glas geworfen wurden. Elektrometer und Platte wurden ableitend berührt, das Glas auf den Glimmer gesetzt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt. Stufenweise fortschreitend, blieb das Glas so 2 bis 60 Stunden auf dem Glimmer; nach Abheben des Glases zeigte das Elektrometer jederzeit noch einen sehr starken Ausschlag. Kein einziger Versuch gab sichere Spuren einer Abbildung.

Die Versuche wurden nun so wiederholt, daſs die Flasche schwächer geladen, bei dem Aufsetzen derselben aber das Elektrometer nebst Platte nicht ableitend berührt wurde. Die Elektricität hielt sich so gut, daſs selbst nach 48 Stunden die Pendel des Elektrometers noch eine bemerkbare Divergenz zeigten. Es lieſs sich ebenfalls kein Bild erkennen. Gleichzeitig mit den vorigen wurden folgende Versuche angestellt:

Ein zweites Tausendgranfläschchen wurde ebenfalls, wie das vorige, zur Leidner Flasche vorgerichtet (statt

innerer Belegung wurden bei beiden Metallspäne angewendet), und zwischen innerer und äufserer Belegung eine Leitung hergestellt. Es genügte, auf den unbelegten Boden der Flasche einige Male mit einem Stecknadelkopfe hin und her zu fahren, um an einem sehr empfindlichen Goldblattelektrometer, und einem vorzüglichen De luc'schen Balancier, unverkennbare Spuren des elektrischen Zustandes des Glases zu erhalten. Es wurde nun versucht die Elektricität dem Glase so weit zu entziehen, dafs beide Apparate keine Spur derselben mehr erkennen liefsen, was nach einiger Uebung am besten dadurch gelang, dafs ich ein weiches, reines, leinenes Tuch oder etwas Baumwolle sanft gegen den unbelegten Boden der Flasche drückte, und dabei eigentliche Reibung so viel als möglich zu vermeiden suchte. Hiernach übte ich mich zunächst darin, die Flasche so auf die Platten aufzusetzen und abzuheben, dafs dabei nicht eine bemerkbare Elektricitätserregung stattfände; als ich hierin hinreichende Uebung erlangt hatte, wurde zu den Versuchen selbst geschritten. Das Glas gab auf Kupfer- und Silberflächen stets Bilder, mochten sich nun vor oder nach dem Versuche Spuren von Elektricität zeigen oder nicht, und mochten die Platten isolirt oder mit dem Boden leitend verbunden seyn. Nach 3 Stunden Berührung waren die Bilder unzweifelhaft, nach 12 Stunden selbst für ein ungeübtes Auge leicht durch den Hauch zu erkennen.

Wurden die Fläschchen ohne Belegung, das eine an seiner Aufsenfläche durch Mittheilung von der Maschine positiv, das andere negativ elektrisirt, so entstanden von beiden auf Kupferplatten Bilder, die durch Joddämpfe sichtbar gemacht, sich negativ zeigten. Hierbei schien es mir zuweilen, als wenn das Bild sich unter diesen Verhältnissen in derselben Zeit stärker entwikkele, als wenn man ohne Elektricität operirt, besonders *wenn sich* zwischen Glas und Platte ein elektrischer Fun-

ken

ken bei dem Aufsetzen bemerkbar machte; es wird sich jedoch weiterhin zeigen, wie schwer es ist darüber gewifs zu werden, was die eigentliche Ursache einer mehr oder weniger starken Entwicklung des Bildes ist. Mit Uebergehung einiger anderen Versuche bemerke ich nur noch, dafs überhaupt Entladungen oder elektrische Funken zwischen Platte und abzubildenden Körper bei Hrn. Karsten's Verfahren nöthig schienen, um elektrische Bilder zu erzeugen, wie diefs, glaube ich, auch schon von Hrn. Karsten selbst bemerkt worden ist. Waren die Glimmerblättchen sehr dünn, die Entladungsfunken schwach, so zeigten sich bei einer gleichen Anzahl Umdrehungen der Maschine auch die Bilder schwächer und unbestimmter, als bei stärkeren Entladungen. Ich habe einige sehr kräftige Bilder von Gold-, Platin- und Silbermünzen auf Silberflächen schon nach 4 bis 5 starken Entladungen erhalten. Mit Glimmerblättern von 0,05 Millim. Dicke erhielt ich die besten Bilder. Folgten die Funken zwischen Körper und Platte fast eben so schnell auf einander, als zwischen dem Conductor der Maschine und dem Körper oder der Platte, so erhielt ich mehrfach auch kein Bild, höchstens zeigte sich ein Fleck, in seiner Begränzung dem Umring des Körpers beiläufig entsprechend. Mit Weglassung der Glimmerplatte und Anwendung eines elektrischen Leiters als abzubildenden Körper, habe ich zwar einige Bilder erhalten, jedoch nur ausnahmsweise, und stets schwach und unbestimmt, eigentlich nur Flecke.

Beiläufig bemerke ich noch, dafs man mit verschiedenen Platten zugleich operiren kann, wenn die Maschine nicht zu schwach ist, auf gleiche Weise, wie man mehrere Flaschen zugleich laden kann, wenn man die äufsere Belegung der einen mit der inneren der anderen leitend verbindet. Ich habe auf diese Weise einige Versuche gemacht, wo ich auf drei verschiedenen Platten zugleich Bilder erzeugte. Wendet man zur Abbildung

gravirte Kupferplatten an, die man vorher mit trocknem Polirpapier überreibt, so dafs in den Vertiefungen etwas Staub hängen bleibt, so kann man auf dem Glimmer selbst recht hübsche Bilder erhalten, indem der Staub zum Theil auf den Glimmer übergeht und ziemlich fest daran haftet. Diefs sind die von Morren angegebenen Bilder.

Weiter sagt Hr. Karsten:

2) »Diese (elektrischen Bilder) haben viele gleiche Eigenschaften mit den Moser'schen Bildern.«

In der That haben die elektrischen Bilder mit den Moser'schen und den Thermographien die Eigenschaft gemein, dafs jede dieser Gattung von Bildern, wenn sie durch die Operation der Erzeugung nicht schon unmittelbar sichtbar hervorgingen, durch Condensirung von Dämpfen sichtbar gemacht werden können; ferner ist ihnen die vorzugsweise Abbildung der Ränder gemeinschaftlich (Annalen, Bd. LX S. 19, 35); ob sie sonst andere, durch unmittelbare Erfahrung nachgewiesene Eigenschaften gemein haben, ist mir bis jetzt nicht bekannt. Allein in Hinsicht auf die Condensation der Dämpfe verhalten sich die angegebenen Arten von Bildern keineswegs ganz gleich. Hr. Karsten bemerkt sehr richtig in einem seiner früheren Aufsätze, dafs für elektrische Bilder die Condensation von Wasserdämpfen auf der Platte, der Hauch, das beste Mittel zur Sichtbarmachung ist; ich mufs diefs bestätigen, denn wo der Hauch ein schlechtes Bild ergab, erhielt ich durch Quecksilber- und Joddämpfe eher schlechtere als bessere Resultate, und nur ein besonderer Ausnahmefall ist mir bis jetzt dabei vorgekommen. Bis auf weiteres will ich hier zunächst die Benennung Moser'sche Bilder im Allgemeinen für solche beibehalten, welche nicht als Heliographien nach Daguerre's oder einem andern verwandten Verfahren, und nicht durch die mit Bewufstseyn geschehene Anwendung der Elektricität, sondern *einfach nach* dem von Prof. Moser angegebenen Verfahren

dargestellt sind, und welche erst durch Condensirung von Dämpfen sichtbar werden. Man kann solche Bilder durch Anwendung von Wärme, von Feuchtigkeit und chemischen Mitteln erhalten, worauf ich später specieller zurückkommen werde, da aber Hr. Karsten solche Bilder nicht von einander unterscheidet, so erscheint es auch nicht nöthig, eine solche Unterscheidung hier eintreten zu lassen. Für Moser'sche Bilder ist der Hauch ein sehr beschränktes Mittel zur Sichtbarmachung. Zur Belegung dieser Behauptung will ich hier, um nicht zu weitläufig zu werden, nur einen Versuch anführen.

Auf die möglichst sorgfältig gereinigte Silberfläche einer Daguerre'schen Platte wurde ein eben so sorgfältig gereinigter Stahlstempel und ein Jaspispetschaft gesetzt; nach 20 Stunden Berührung, während welcher die Temperatur zwischen 11° und 12°,5 R. wechselte, liefs sich durch den Hauch nicht die geringste Spur einer Abbildung erkennen. Hierauf wurde die Platte den gewöhnlichen Joddämpfen ausgesetzt und bis zur stark goldgelben Farbe jodirt, es liefs sich kein Bild erkennen; die Platte wurde nun den Dämpfen einer Auflösung von Jod in Schwefeläther ausgesetzt und grün jodirt, das Bild des Stahlstempels erschien in schwachen dunkeln Zügen, die nur einem geübten Auge erkennbar waren, von einem Bilde des Jaspis liefs sich durchaus nichts wahrnehmen. Jetzt wurde die Platte in einer Entfernung von 2 Millim. über eine andere mit Quecksilber amalgamirte gelegt und 12 Stunden darüber gelassen, während welcher Zeit die Temperatur zwischen den oben angegebenen Gränzen hin und her schwankte. Das Bild des Stempels war jetzt stärker hervorgetreten und leicht erkennbar, vom Jaspis zeigte sich noch nichts; als aber die Platte wieder 2 Minuten hindurch den Jodätherdämpfen ausgesetzt wurde, trat das Bild des Stempels in dunkeln starken Zügen hervor, und das des Jaspis war ebenfalls sichtbar geworden, zwar nur schwach, aber unzweifelhaft.

Ein Unterschied zwischen elektrischen und Moser'schen Bildern macht sich auch leicht auf folgende Weise bemerkbar.

Man nehme einen abzubildenden Körper, am besten eine gravirte Platte mit Buchstaben in Lapidarschrift, bilde davon auf Silberflächen ein elektrisches und ein Moser'sches Bild, und mache beide durch Quecksilberdämpfe sichtbar. Das Moser'sche Bild hat ein weiches Aussehen, während das elektrische mehr scharf, fast wie gerissen erscheint. Mit einem Mikroskop, oft auch schon ohne dieses, zeigt sich, dafs sich auf dem elektrischen Bilde das Quecksilber mehr in einzelnen kleinen Kügelchen condensirt hat, als auf dem Moser'schen.

Endlich mufs ich noch bemerken, dafs ich einige elektrische Bilder erhalten habe, bei welchen die condensirten Quecksilberdämpfe, so weit das Bild sich erstreckte, eine schwache gelbbraune Färbung zeigten, was mir bei Moser'schen Bildern nicht vorgekommen ist.

Unter No. 3 spricht Hr. Karsten vom unsichtbaren Licht als *qualitas occulta*, wovon schon oben die Rede gewesen ist, und fährt dann fort: »die Wärme (kann) am wenigsten als Ursache der Bilder angesehen werden, wie schon Prof. Moser nachgewiesen hat, u. s. w.« Es ist möglich, dafs ein solcher Nachweis von Seiten Prof. Moser's sich in einigen Heften der Annalen befindet, die mir nicht zugekommen sind, oder in der von Hrn. Karsten erwähnten besonderen Schrift Moser's, welche ich nicht kenne. Was Prof. Moser in zweien seiner Aufsätze anführt, zur Beseitigung der Ansicht, dafs die Bilder durch Wärme entstehen, enthält nichts weniger als einen gründlichen Beweis. Moser sagt, es genüge ein einziges Mal ein solches Bild zu sehen, in welchem sich oft die feinsten Züge des Originals wiederholten, um sich zu überzeugen, dafs ein solches Bild, zumal auf einer gut leitenden Platte, durch Wärme nicht *entstehen* könne. Dieſs ist aber kein Beweis, man könnte

dieſs Wort für Wort auf die elektrischen Bilder übertragen, und damit eben so überhaupt ihre Möglichkeit in Abrede stellen. Die Wärmeleitung kommt hierbei weniger in Betracht, als die stellenweise ungleiche Emission und Absorption der Wärme. Hier scheinen elektrische und Wärme-Bilder bis auf einen gewissen Punkt analog zu seyn. Ich war früher der Meinung, bevor ich Hrn. Karsten's Entdeckung kannte, man werde elektrische Bilder erhalten, wenn man den Uebergang der Elektricität zwischen Körper und Platte an denjenigen Stellen unterbräche, die sich abbilden sollen; wie schon früher bemerkt, hat sich diese Ansicht bis jetzt für leitende Körper eben nicht bestätigt, wenn das Bild auf Metallplatten entstehen soll, und nicht, nach Masson, auf einen Nichtleiter der Elektricität. Dieſs hat, wie ich glaube, seinen Grund darin, daſs man den gleichmäſsigen Uebergang der Elektricität an allen freien Stellen nicht bewirken kann, sondern dieselbe nur an einzelnen Flecken überströmt. Betrachtet man aber Hrn. Karsten's Verfahren näher, so scheint der Vorgang dabei folgender zu seyn. Vorausgesetzt zunächst, man elektrisire den abzubildenden Körper, so wird die Elektricität aus demselben theilweise auf den Glimmer übergehen, wie bei einer Leidner Flasche von der Belegung auf das Glas, und da der Glimmer ein sehr schlechter Leiter der Elektricität ist, so wird sich dieselbe, entsprechend der Gestaltung der Oberfläche des Körpers, auf dem Glimmer ungleich anhäufen, und so gewissermaſsen eine elektrische Zeichnung entstehen, die etwas ähnliches mit derjenigen hat, welche man mit dem Knopfe einer geladenen Flasche auf einem Harzkuchen bilden kann, und einem Masson'schen Bilde entspricht. Dieser ersten elektrischen Zeichnung entspricht nun eine zweite von entgegengesetzter Elektricität auf der unteren Seite des Glimmers, welche Elektricität der Platte liefert, und zwar zunächst aus den dem Körper gegenüberliegenden

Theilen. Beide Bilder kann man zuweilen auf dem Glimmer durch den Hauch erkennen. Das Ueberströmen der Elektricität aus der Platte an den Glimmer bewirkt nun diejenige Veränderung in der oberflächlichen Schicht der Platte, wodurch das Bild hervorgerufen wird. So lange nun die Spannung der Elektricität im Körper wächst, wird auch das Ueberströmen derselben aus der Platte an den Glimmer fortdauern; wird dieselbe aber constant, so hört das letztere auf. Man denke sich nun die Spannung bis zu einem Maximum gebracht, und hierauf Körper und Glimmer von der Platte genommen, so mufs auf letzterer eigentlich schon ein Bild vorhanden seyn, dasselbe kann sich aber in einer so niedrigen Entwicklungsstufe befinden, dafs es durch die bis jetzt bekannten Mittel nicht sichtbar gemacht werden kann. Man denke sich ferner Glimmer und Körper entladen, hierauf beide wieder genau in dieselbe Lage auf die Platte gebracht, und das vorige Verfahren wiederholt, so wird sich die Wirkung auf dieselben Stellen der Platte wiederholen, wodurch eine weitere Entwicklung des schon begonnenen Bildes bewirkt werden kann, und so fortschreitend, wird man endlich dahin gelangen können, dafs sich das Bild sichtbar machen läfst. Das hier vorausgesetzte Abheben, Entladen und Wiederaufsetzen des Glimmers und Körpers wird nun ersetzt durch die Entladung zwischen Körper und Platte, wobei das plötzliche Rückströmen des gröfsten Theils der Elektricität vom Glimmer die Wirkung noch zu verstärken scheint. Der hier eingeschobene Nichtleiter verhindert das Uebergehen der Elektricität zwischen Körper und Platte an nur einzelnen Stellen, wie diefs in meinen früheren Versuchen stattfinden konnte, und bedingt das regelmäfsige, jedoch stellenweise ungleiche, Ausströmen derselben aus Körper und Platte. Bei der Wärme ist nun eine solche Einschiebung nicht nöthig, um analoge Bedingungen für die Erzeugung des *Bildes* zu erhalten. Wie das Vorhergehende umgeän-

dert werden mufs für den Fall, dafs man zunächst die Platte, und nicht den Körper elektrisirt, sieht man leicht. Das im Vorhergehenden in Betreff der elektrischen Bilder Gesagte scheint bestätigt zu werden durch folgende, einigemal wiederholte Versuche. Das früher zuerst erwähnte Tausendgranfläschchen, als Leidner Flasche vorgerichtet, wurde auf eine Kupferplatte gesetzt, so dafs diese die Metallbelegung des Bodens bildete, hierauf durch die Maschine geladen, und von Zeit zu Zeit entladen. 300 Umdrehungen der Maschine mit 50 Entladungen der Flasche, gaben zwar nur sehr schwache, doch unzweifelhafte Bilder. Es zeigte sich kein bemerkbarer Unterschied, ob das Fläschchen mit positiver oder negativer Elektricität geladen wurde; Joddämpfe gaben in beiden Fällen das Bild negativ. Auf die gewöhnliche Weise, mit Glimmer und leitendem Körper gaben 120 Umdrehungen mit nicht mehr als 10 Selbstentladungen ungleich bessere Bilder. Ich versuchte mit dem Fläschchen Bilder zu erlangen, indem ich, statt einer vollständigen Entladung, nur immer die freie Elektricität der inneren Belegung entzog, konnte aber zu keinem sicheren Resultate gelangen; vielleicht lag diefs daran, dafs hier die Wirkung zu schwach war. Vielleicht liegt aber auch der Grund darin, dafs das plötzliche Rückströmen der Elektricität zur Platte vom Glase oder Glimmer bei der Entladung gerade die lebhafteste Wirkung hervorbringt.

Endlich sagt Hr. Karsten:

4) »Werden die Versuche so eingerichtet, dafs kein elektrischer Strom entstehen kann, so entstehen auch keine Abbildungen« u. s. w.

Hierzu führe ich folgenden Versuch an, der wegen anderer Untersuchungen von mir mehr als 100 Mal wiederholt worden ist. Man nehme eines der früher erwähnten Fläschchen mit oder ohne Belegung, jedoch möglichst unelektrisch, oder eine gravirte Fläche, gleichviel, ob Kupfer, Messing, Stahl, Jaspis, Bergkrystall,

schwärze die Vertiefungen mit Tusche, was aber auch gerade nicht unumgänglich nöthig ist, setze diesen abzubildenden Körper auf eine polirte Kupfer- oder Silberfläche, jedoch so, dafs er dieselbe nicht berührt, sondern durch untergelegte, nicht sehr dicke, schmale Glimmerblättchen von der Platte entfernt gehalten wird, ein Theil seiner Oberfläche aber der Platte frei gegenübersteht, so erhält man nach einiger Zeit ein Moser'sches Bild dieses frei gegenüberstehenden Theils. — Wo und wie ist hier der das Bild erzeugende elektrische Strom?

Nach dem bis jetzt Erörterten könnte ich nun wohl mit eben so viel Recht, als dieſs Hr. Karsten von meinen Wärmebildern thut, von seinen elektrischen sagen:

»Folglich haben diese Bilder gar keinen Zusammenhang mit den Moser'schen, und so fällt die Hypothese des Hrn. Karsten von selbst zusammen.«

Uebrigens möge dieſs *sine ira et studio* gesagt seyn, es gilt hier nur der Sache, durchaus nicht der Persönlichkeit, und aus dem Widerstreit der Meinungen geht sicher am ersten die Wahrheit hervor.

Mit Hrn. Karsten bin ich aber darin vollkommen einverstanden, dafs man es bei den hier besprochenen und weiterhin noch zu besprechenden Erscheinungen, als letzten Grund mit Cohäsion, und ich füge hinzu mit Adhäsions-Phänomen und chemischen Wirkungen zu thun hat, und hierbei die Elektricität auch anderweitig gewifs oft eine nicht unwesentliche Rolle spielt.

Dieſs mag für jetzt genug seyn in Betreff der elektrischen Bilder, es wird sich weiterhin Gelegenheit finden, darüber noch einige Bemerkungen zu machen; von den übrigen Arten von Bildern zu sprechen, verschiebe ich bis auf den zweiten Artikel, um den gegenwärtigen nicht zu weit auszudehnen. Ich bemerke nur, dafs von denjenigen Bildern, welche später hydrothermische genannt worden sind, schon in meinem ersten Aufsatze *über die* Wärmebilder (russisch in den »Gelehrten Schrif-

ten« der Universität Kasan, deutsch, im Auszug, Annalen, Bd. LX S. 20 und 29), die Rede ist, von den chemischen aber S. 25 in den Worten: »Drückt man ein Petschaft in Siegellack ab, und setzt es dann (kalt) auf eine Silber- oder Kupferplatte, so erhält man leicht ein sichtbares Bild.«

Zum Schlufs bemerke ich nur noch, dafs ich einen der interessanten Versuche Hrn. Strehlke's (Annalen, Bd. LX S. 145) aus eigener Erfahrung bestätigen kann. Im November und December 1842 machte ich einige Versuche mit dem Daguerreotyp, um zu sehen, welchen Einflufs etwa eine sehr niedrige Temperatur auf die Erzeugung der Lichtbilder habe. Bei —22°,0 R. und mit Anwendung von Chlorjod gelangen, mit der gewöhnlichen Camera obscura, die Bilder recht gut in 3 bis 4 Minuten. Ich wollte versuchen eines dieser Bilder, welches das anatomische Theater der Universität darstellte, mit einem Kupferanflug galvanisch zu überziehen, wurde aber bei dem Versuche unterbrochen, und liefs nun sich eine Kupferplatte bilden. Nach der Trennung des Kupfers vom Silber konnte ich aber auf beiden keine Spur des Bildes entdecken, und wollte nun die Kupferplatte zu einem thermographischen Versuche benutzen, weshalb dieselbe mit verdünnter Salpetersäure und Trippel geschliffen wurde, um sie von dem etwa anhaftenden Quecksilber zu reinigen. Als die Platte erhitzt wurde, traten die Kuppel und die Säulen des Gebäudes stark hervor, in etwas grünlicher Farbe. Auf der Silberplatte konnte durch Erhitzung das Bild nicht wieder hervorgebracht werden. Auch darin hat Hr. Strehlke recht, dafs galvanisches Kupfer sich gut zu Wärmebildern eignet; aber auch auf galvanisch versilberten und einer galvanisch vergoldeten Platte habe ich gute Thermographien erhalten, auf letztere jedoch erst mit Anwendung weit stärkerer Hitze, als diefs für Kupfer und Silber nöthig ist.

Kasan, Januar 1844.

III. *Beschreibung der Wippe und deren Anwendungen zum Studium der galvanischen Polarisation; von J. C. Poggendorff.*

In dem Aufsatz, in welchem ich die transversale Ladungsweise secundärer Batterien auseinandersetzte [1]), versprach ich, das dazu erforderliche und mit dem Namen *Wippe* belegte Instrument in einiger Zeit zu beschreiben. Gegenwärtig will ich, um das Verständnifs jenes Aufsatzes nicht länger unvollständig zu lassen, mein Versprechen erfüllen, obwohl ich mich dabei meistens auf die Beschreibung des Instruments und seiner Abänderungen beschränken mufs, da Geschäfte mich abgehalten haben, die Versuche sämmtlich auszuführen, die ich beabsichtigte, um die mannigfachen Anwendungen desselben darzulegen. Letzteres mufs ich einer künftigen Mittheilung vorbehalten.

I.

Zunächst mag diejenige Form des Instruments betrachtet seyn, in welcher es zur Ladung einer secundären Batterie dient. Man sieht diese Form in Fig. 5 Taf. I von oben her abgebildet. Sie ist daselbst als bestimmt für eine Batterie von vier Plattenpaaren gezeichnet; für eine gröfsere Zahl von Platten würde nur die Längendimension *AA* zu vergröfsern seyn.

Das Instrument besteht, in dieser wie in allen folgenden Formen, wesentlich aus zwei Theilen, der *Unterlage* und der eigentlichen *Wippe*. Nur die letztere besitzt, je nach dem Zweck, eine verschiedenartige Einrichtung; die erstere bleibt immer dieselbe, oder kann es wenigstens immer bleiben.

Die Unterlage *AA*, Fig. 5 Taf. I, ist gebildet aus

1) S. Annalen, Bd. LX S. 568.

einem Brett von hartem, dichtem Holz, Buchsbaum- oder Büchenholz, von 1 Zoll Par. Dicke, $3\frac{3}{4}$ Zoll Breite und, falls das Instrument zur Ladung einer Batterie von vier Plattenpaaren dienen soll, etwa 6 Zoll Länge; jedoch richtet sich die letztere Dimension nach der Breite der Zellen oder Tröge, in welche die Plattenpaare dieser Batterie *BB* zu stehen kommen, und sie mufs ihr angepafst werden, wenn man die Tröge schon besitzt.

In dieses Brett sind, bis zur Tiefe von etwa einem halben Zoll, zwei Reihen Löcher *ho*, *ho*, . . . *h'o'*, *h'o'*, . . . eingebohrt, und, wie es die Figur andeutet, paarweise durch dicke, an beiden Enden hakenförmig herabgebogene Kupferdrähte mit einander verbunden. Diese Löcher werden mit Quecksilber gefüllt. Statt sie durch Drähte zu verbinden, könnte es auch durch Rinnen geschehen, die in das Holz eingeschnitten und, wie die Löcher, mit Quecksilber gefüllt wären. Diese, wohl an ähnlichen Instrumenten angebrachte Einrichtung ist jedoch nicht so zweckmäfsig; denn einerseits schwabbert das Quecksilber leicht über, wenn das Instrument in Richtung der Rinnen einmal gestofsen oder etwas plötzlich geneigt wird, und andererseits ist man dann nicht mehr im Stande, die Verbindung eines oder des anderen Paares gegenüberstehender Löcher zu unterbrechen, was in gewissen Fällen wünschenswerth seyn kann, und sich bei der Drahtverbindung leicht bewerkstelligen läfst. Will man übrigens durchaus Rinnen einschneiden, was jedoch immer, wenigstens für den Physiker, die Anfertigung des Instruments erschwert, so ist es gut, diese etwas breit und tief zu machen, und dann durch Eisenstücke von gleichen Dimensionen wieder auszufüllen, wie es bei *d* (Fig. 7 Taf. II) in einem Querschnitt des Instruments angegeben ist. So verliert man nichts an Leitung, beugt dem Schaukeln des Quecksilbers vor, und schützt dasselbe zugleich vor der Verunreinigung, welche die stete Eintauchung der Kupferdrähte nothwendig mit sich bringt.

Endlich ist die Unterlage, um das beim Gebrauch

des Instruments in Tröpfchen aus den Löchern gerissene Quecksilber am Herunterfallen zu hindern, von einem erhöhten Rand aus Holz oder Pappe eingefafst. Mittelst eines Pinsels lassen sich dann diese Tröpfchen nach jedemaligem Gebrauch leicht wieder in die Löcher zurückfegen.

Neben der Unterlage befindet sich die zu ladende Batterie BB, deren Platten in einen, dem früher (Ann. Bd. 52 S. 509) beschriebenen ähnlichen, Plattenhalter eingespannt sind, und durch Klemmen und Drähte mit einer der Löcher-Reihen, z. B. der linken $h'o'$, $h'o'$, ... in Verbindung stehen. Damit die Verbindungsdrähte möglichst kurz seyen, hat man die Unterlage durch ein Stativ oder durch Holzklötze in gleiche Höhe mit dem oberen Theil der Platten, und diesem recht nahe zu bringen. Die Klemmen bestehen am besten aus cylindrischen oder parallelepipedischen Kupferstücken, die an einem Ende einen Längen-Einschnitt haben (um auf den oberen Theil der Platten gesteckt und durch eine seitwärts befindliche Schraube daran fest gedrückt werden zu können) [1]), und am anderen Ende der Quere nach durchbohrt sind, um die Verbindungsdrähte aufzunehmen, die darin, nachdem man sie mit ihrem vorderen hakenförmigen Ende in die Löcher gesteckt hat, von oben her durch Schrauben befestigt werden. Haben die Hölzer des Plattenhalters die richtige Breite, d. h. eine solche, dafs sie einen gewissen aliquoten Theil von der Breite der Zellen oder Tröge ausmacht, was nöthig ist, damit die eingespannten Platten sämmtlich unbehindert paarweise in die Zellen hinabgehen, so läfst diese ganze Einrichtung, die überhaupt auf alle Volta'sche Säulen mit geraden Platten anwendbar ist, an Bequemlichkeit und Zweckmäfsigkeit nichts zu wünschen übrig.

1) Wenn es, wie hier, Platinplatten sind, die man fest zu klemmen hat, und, wenn man diese schonen will, so ist es nöthig, sie durch *ein mit in* den Einschnitt eingeschobenes Stückchen Kupfer- oder Eisenblech vor dem Eindruck der Schraube zu schützen.

Auf die Unterlage kommt nun die eigentliche *Wippe* zu stehen, ein Holzstück von $\frac{1}{3}$ Zoll Par. Dicke, $1\frac{1}{7}$ Zoll Breite und gleicher Länge wie die Unterlage. Durch den mittleren Theil desselben gehen zwei stumpf zugespitzte Stifte *bb* (Fig. 6, 7, 8 Taf. I) welche zweien Vertiefungen *aa* in der Unterlage entsprechen; und an jeder Seite hat es eine Reihe Haken, deren Form nach dem Zweck des Instruments verschieden ist. Mittelst jener Stifte stützt sich die Wippe auf die Unterlage, in der Weise, dafs sie entweder nach der einen oder nach der andern Seite neigt, also entweder mit der einen oder mit der andern Reihe von Haken in die darunter befindlichen Quecksilberlöcher taucht. Damit die Haken nicht zu tief einsinken, und damit man, wenn man die Wippe aus der einen Lage in die andere bringt, einen festen hörbaren Anschlag habe, ist es gut, sie an jedem Ende noch mit zwei gerade auslaufenden Stiften zu versehen, welche, wenn ihre Neigung nach der einen oder anderen Seite eine gewisse Gröfse erreicht hat, die Unterlage berühren. Jene Spitzen, und abwechselnd das eine oder das andere Paar dieser seitwärts auslaufenden Stifte, bilden also die Stützpunkte der Wippe.

Was die zur Eintauchung in das Quecksilber bestimmten Haken betrifft, so haben sie, wenn das Instrument zur Ladung einer secundären Säule dienen soll, die in Fig. 6 Taf. I abgebildete Einrichtung, wobei indefs zu bemerken, dafs die Zeichnung, weil sie nur eine Horizotal-Projection ist, den herabgebogenen Theil der Haken nicht darstellt.

Die Haken bestehen aus Kupferdrähten von angemessener Dicke; sie gehen durch eingestochene Löcher von der Oberseite des Holzes zur Unterseite, und sind an dieser dem Zwecke gemäfs umgebogen. An der rechten Seite sind, von oben gezählt, der 1te, 3te, 5te und 7te Haken mit dem Drahte *Z*, und der 2te, 4te, 6te und 8te mit dem Drahte *P* verbunden; an der linken Seite *dagegen stehen der* 2te und 3te, der 4te und 5te, der 6te und

Z mit einander in Verbindung, und die Haken an den Enden laufen in *O* und *H* aus.

Soll das Instrument gebraucht werden, so setzt man zuvörderst die Wippe mit ihren Stiften *bb* in die Vertiefungen *aa* der Unterlage, verbindet darauf die Enden *Z* und *P* durch angesetzte Drähte mit der primären Kette, z. B. einer Grove'schen, in der Weise, dafs *Z* zum Zink und *P* zum Platin führt, und verknüpft auf ähnliche Weise *O* und *H* mit einem Voltameter.

Legt man die Wippe nun anfänglich so, dafs die Haken *ho*, *ho*, . . . in die Löcher *ho*, *ho*, . . . tauchen, so ist die Ladungsbatterie mit der primären Kette verbunden, und, wenn ihre Zellen mit einer leitenden Flüssigkeit, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure [1]), gefüllt sind, empfangen, wie leicht zu ersehen, die mit den Löchern *h* verknüpften Platten Wasserstoff, und die anderen Sauerstoff.

Schlägt man hierauf die Wippe um, so dafs die Haken *h'o'*, *h'o'*, . . . in die ähnlich bezeichneten Löcher tauchen, so wird die Verbindung der Platten mit der primären Kette aufgehoben, und sie werden dafür nach dem Princip der Säule unter sich und zugleich mit dem Voltameter verbunden. In Folge hievon tritt nun die Entladung der Batterie ein, die sich durch die im Voltameter bewirkte Wasserzersetzung sehr augenfällig zu erkennen giebt. Um diesen Proceſs zu unterhalten, hat man nur die Wippe andauernd hin- und herzuführen, und das geschieht mit einem Finger, den man auf oder an das obere Ende eines der Stifte *b* setzt, sehr bequem, erforderlichenfalls leicht 3- bis 400 Mal in einer Minute.

Ein wesentlicher Punkt, auf den man wohl zu achten hat, ist der, dafs immer die eine Hakenreihe ausgehoben

1) Die verdünnte Schwefelsäure, die zu allen hier beschriebenen Versuchen angewandt ward, enthielt 0,1 ihres Gewichts an englischem *Vitriolöl*.

sey, wenn die andere eingetaucht wird, niemals also beide zugleich das Quecksilber der respectiven Löcherreihen berühren; denn, wenn dieses geschieht, geht ein grofser Theil der Wirkung verloren, ja, bei raschem Gange der Wippe, so gut wie alle. Man mufs also darauf sehen, dafs die Stifte *b*, *b* die gehörige Länge haben und die Löcher nicht zu viel Quecksilber enthalten; dann kann der bezeichnete Uebelstand nicht eintreten. Andererseits darf man aber in der Verlängerung der Stifte und Verminderung des Quecksilbers auch nicht zu weit gehen; denn sonst verstreicht zwischen dem Ausheben der einen Hakenreihe und dem Eintauchen der andern zu viel Zeit, und das schwächt die Wirkung ebenfalls. Indefs scheint dieser letztere Umstand nicht so nachtheitheilig zu seyn, als die gleichzeitige Eintauchung beider Hakenreihen.

Man hat übrigens hiebei noch zu erwägen, dafs die Haken, besonders wenn sie von Kupfer sind, beim raschen Spiele der Wippe, das Quecksilber immer etwas mit in die Höhe ziehen, und dafs daher bei einer solchen raschen Bewegung noch eine gleichzeitige Berührung beider Hakenreihen mit dem Quecksilber möglich ist, wenn sie bei ganz langsamer Umwendung der Wippe schon verhindert zu seyn scheint. Wenn endlich die Vertiefungen *a*, *a*, welche die Spitzen der Stifte *b*, *b* aufnehmen, nur einfach in die hölzerne Unterlage eingebohrt sind, wie es bei meinem Instrumente der Fall ist, das ich selbst angefertigt habe, so laufen sie sich durch längeren Gebrauch der Wippe aus, und man hat daher die Stifte von Zeit zu Zeit durch einen Schlag von oben etwas zu verlängern. Besser ist es, die Vertiefungen *a*, *a* durch konische Pfannen von Eisen ersetzen zu lassen, wodurch zugleich die Beweglichkeit der Wippe erhöht wird. Versieht man überdiefs die Stifte mit Schraubengewinde und Knopf, wie es in *b*, Fig. 7 Taf. II, angegeben ist, so kann man ihnen auch mit Bequemlichkeit die rechte Länge für die Höhe der Wippe geben.

Bei der eben beschriebenen Einrichtung wurden die Haken Enden *Z*, *P*, *H*, *O* mittelst der bekannten Schraubenklemmen (Ann. Bd. XXXXIX S. 39 zweite Figur) durch Drähte mit respective der primären Kette und dem Voltameter verbunden. Es war dieſs die ältere Einrichtung meines Instruments. Ich bin später zu einer anderen übergegangen, die jedenfalls den Vorzug besitzt. Wenn nämlich die erwähnten Verbindungsdrähte etwas dick sind, und man muſs sie bisweilen etwas dick nehmen, um die Leitung nicht zu schwächen, so hindern sie das Spiel der Wippe, indem sie derselben durch ihre Steifigkeit keinen freien Fall mehr gestatten.

Um diesen Uebelstand zu entfernen, trenne ich jetzt die Wippe ganz von den Verbindungsdrähten. Ich biege nämlich die Enden *Z*, *P*, *H*, *O* zu Haken um, ähnlich den Haken *h*, *o*, *h'*, *o'*, und lasse sie in mit Quecksilber gefüllte Löcher greifen, welche an den Enden der beiden Löcher-Reihen *h o* und *h' o'* eingebohrt sind. Diese vier hinzugefügten Löcher werden nicht, wie die übrigen, paarweise durch Drähte verbunden, sondern isolirt gelassen; es wird aber in jedes derselben ein etwa zwei Zoll langer kupferner Stift eingeschlagen, an welchen durch eine Schraubenklemme der Verbindungsdraht befestigt wird, der früher an dem jetzt in dasselbe Loch tauchenden Haken-Ende safs. Auf diese Weise kann man die Verbindungsdrähte beliebig dick nehmen, ohne das Spiel der Wippe zu behelligen; auch läfst sich die Wippe leicht ausheben, und erforderlichenfalls gegen eine andere vertauschen, ohne dafs man irgend etwas an der Drahtverbindung zu ändern braucht.

Dieſs gilt nicht bloſs für die eben beschriebene Wippe, sondern auch für alle folgenden, die sämmtlich in den Figuren noch nach der älteren Einrichtung gezeichnet sind.

II.

Ich benutze diese Gelegenheit, um noch einige Bemerkungen über die secundäre Batterie mitzutheilen.

Als ich früher (Ann. Bd. LX S. 572) die Wirkung einer solchen, mittelst der Wippe geladenen Batterie beschrieb, versäumte ich anzugeben, dafs die dabei benutzten Platinplatten platinirt waren. Diefs ist nicht zu übersehen. Zwar giebt das Platin schon im blanken Zustande eine stärkere Wirkung als alle übrigen Metalle; allein um so kräftige Wirkungen als die beschriebenen zu geben, ist durchaus erforderlich, dafs es platinirt, d. h. mit einem Ueberzug von höchst zertheiltem Platin bekleidet worden sey [1]).

1) Das Platiniren der Platinplatten, welches zuerst von Hrn. Alfred Smee angewandt (*Ann. of Philosophy*, 1840, *Vol. XVI p.* 315) und später von Hrn. Grove bei seiner Gasbatterie benutzt worden ist, geschieht, indem man die Platinplatten in eine Lösung von Platinchlorid stellt und mit einer Volta'schen Kette verbindet. Diejenige Platte, die mit dem Zink der Kette verknüpft ist, bekleidet sich dann mit einem Ueberzug von äufserst fein zertheiltem Platin. Dieser Ueberzug sitzt indefs nur locker auf den Platten, und man hat daher dieselben mit Vorsicht zu behandeln; man darf sie nicht abwischen oder abtrocknen, sondern nur mit Wasser abspülen. Ich habe sogar gefunden, dafs der Ueberzug von selbst abspringt (wenigstens, wenn man unterlassen hat, die Platten vorher mit Salpetersäure abzukochen, und, nach Abspülung, ungetrocknet in die Platinlösung zu stellen), sobald er durch längere Einwirkung des Stroms eine zu grofse Dicke bekommen hat. Er zeigt dann etwas Zusammenhang, und, an der der Platte zugewandt gewesenen Seite, auch Metallglanz. Ich wende zum Platiniren gewöhnlich eine kleine Batterie von zwei Grove'schen Bechern an, und lasse dieselbe fünf Minuten wirken. Um einen gleichförmigen Ueberzug zu erhalten, ist es nöthig, dafs die positive oder die mit dem Platin der Batterie verbundene Platte eben so grofs sey als die negative, auf welche sich der Ueberzug niederschlägt; auch mufs sie dieser gerade gegenüberstehen. Es ist natürlich vorzugsweise die der positiven Platte zugewandte Seite der negativen, die sich mit Platin bekleidet; will man also letztere Platte auf beiden Seiten gleich stark platinirt haben, so mufs man sie nach fünf Minuten umwenden und den Proceſs wiederholen. Ich fürchtete anfangs, dafs die positive Platinplatte eine

Dieſs liegt nicht etwa daran, daſs platinirtes Platin stärker polarisirt würde als blankes; im Gegentheil erfährt letzteres durch einen primären Strom von gleicher Stärke eine stärkere Polarisation als ersteres; ja Eisen in Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Natron wird noch stärker polarisirt als blankes Platin in verdünnter Schwefelsäure, und dennoch giebt eine damit construirte secundäre Säule nur eine höchst unbedeutende Wirkung.

Diese, in mancher Beziehung auffallende Erscheinung hat ihren Grund darin, daſs die Stärke des secundären Stromes, auſser dem Widerstand in seiner Bahn, von zwei Umständen bedingt wird, nämlich von der ursprünglichen Gröſse der elektromotorischen Kraft und von deren Beständigkeit. Jene ursprüngliche Gröſse der Kraft erhalten die Platten durch die Polarisation, und sie äuſsert sich schon, während die Platten polarisirt werden, durch ihre Rückwirkung gegen den primären Strom. So wie aber diese Kraft, nach Trennung der Platten von der primären Kette und gehöriger Verbindung derselben unter sich, zur freien Thätigkeit kommt, ruft sie an den Platten eine Polarisation in entgegengesetzter Richtung hervor, und diese muſs unterdrückt oder mindestens geschwächt werden, wenn ein kräftiger Strom entstehen soll. Mit anderen Worten, um eine secundäre Batterie von groſser Wirksamkeit zu erhalten, muſs sie so beschaffen seyn, daſs der Wasserstoff, welchen ihr Strom

Auflösung erleiden würde, wie es bekanntlich der Fall ist mit einer Goldplatte in Goldlösung, einer Silberplatte in Silberlösung, einer Kupferplatte in Kupferlösung u. s. w. (zu groſsem Nutzen für technische Zwecke, da hiedurch die genannten Auflösungen dasjenige von der einen Platte aufnehmen, was sie an die andere verlieren, und sich somit in unverändertem Zustand erhalten). Allein meine Befürchtung erwies sich ungegründet. Das durch den Strom zur positiven Platte geführte Chlor entwickelte sich daselbst gasförmig, ohne die Platte, wenigstens erheblich, anzugreifen. Dagegen zeigte sich die *negative* Platte, nach Befreiung von ihrem Ueberzuge, da, wo die *Gränze* der Lösung gewesen, immer etwas matt.

an denjenigen Platten zu entwickeln sucht, die mit dem Platin der primären Kette verbunden waren, und demgemäfs Sauerstoff empfingen, fortgenommen oder an seiner Entbindung gehindert werde.

Diefs eben geschieht durch das Platiniren, indem jener Ueberzug, vermöge der bekannten Eigenschaft des fein zertheilten Platins, den Wasserstoff, welchen der secundäre Strom an den negativen Platten zu entwickeln sucht, in seinem Entstehungsaugenblick mit dem Sauerstoff, den der primäre Strom daselbst entbunden hatte, zu Wasser vereinigt. Blankes Platin, besonders wenn es zuvor durch Kochen mit Salpetersäure und nachheriges Abspülen in Wasser, ohne Trocknen, wohl gereinigt worden, besitzt zwar auch diese Eigenschaft, aber lange nicht in dem Grade, und daher ist eine aus diesem Material construirte secundäre Batterie auch bei weitem nicht so wirksam wie eine aus platinirtem Platin.

Es ist jedoch, selbst im Fall die Platten den Querschnitt ihrer Zellen nicht ganz ausfüllen, nicht gerade nothwendig beide Seiten der Platten zu platiniren; es genügt schon, dafs die einander zugewandten Seiten der Platten mit Platinpulver überzogen worden seyen. Der Proceſs braucht sogar nur mit einer der Platten eines jeden Paares vorgenommen zu werden, nämlich mit der, an welcher der secundäre Strom Wasserstoff zu entwikkeln sucht, und der primäre Sauerstoff entwickelt hatte.

Nachstehender Vergleich mag einen Begriff geben von der Verschiedenheit der Wirkungen, die man in den vier hier möglichen Fällen bekommt. Aus Platinplatten, die 1 Zoll breit waren, und 1,5 Zoll tief in verdünnte Schwefelsäure tauchten, wurden vier kleine Batterien gebildet, jede von zwei Paaren. Bei der ersten waren sämmtliche Platten blank, bei der zweiten nur diejenigen blank, an denen der primäre Strom Sauerstoff, der secundäre also Wasserstoff zu entwickeln hatte, die übrigen platinirt; bei der dritten die letzteren blank und die

ersteren platinirt, bei der vierten endlich alle Platten platinirt.

Fünf Minuten lang mit einer kleinen Grove'schen Kette und der Wippe verbunden, lieferte No. 1 etwas mehr als ein Kbcmt. Knallgas im Voltameter, No. 2 ungefähr anderthalb, No. 3 dagegen dreizehn bis vierzehn Kbcmt., und No. 4 eben so viel.

Diese Resultate sind, was die Ketten No. 3 und 4 betrifft, bedeutend gröfser als die früher (Ann. Bd. LX S. 573) angegeben. Ich schreibe diefs dem Umstand zu, dafs hier die gleichzeitige Eintauchung beider Hakenreihen möglichst vermieden war. Ich mufs indefs bemerken, dafs ich zuweilen, bei gleicher Geschwindigkeit der Wippe, beträchtlich geringere Wirkungen erhalten habe, ohne einen Grund dafür auffinden zu können. Auch hat mir mitunter die Batterie No. 4 eine stärkere Wirkung gegeben als No. 3, während zu anderen Zeiten die Wirkungen beider gleich waren, und manchmal sogar die von No. 3 ein wenig das Uebergewicht hatte über die von No. 4. Aus dem Gesammtresultat der vielen Vergleiche, die ich in dieser Hinsicht machte, glaube ich jedoch schliefsen zu dürfen, dafs die Platinirung der positiven Platten der Batterie (die, an denen der primäre Strom Wasserstoff entwickelt) keinen Vortheil bringt, und dafs man unzweifelhaft mit Batterien von der Kleinheit wie die No. 3 und No. 4 dreizehn Kubikcentimeter Knallgas in fünf Minuten erhalten kann.

Der pulverförmige Niederschlag, welcher sich hier so wirksam zeigt, besitzt, so wie er durch Wirkung eines galvanischen Stroms aus Platinlösung auf Platinplatten abgelagert wird, eine kohlschwarze Farbe. Er ist offenbar nichts als metallisches Platin im Zustande höchster Zertheilung, identisch mit dem *Platinmohr* der Chemiker. Wenn man die damit überzogenen Platten über der Flamme einer Weingeistlampe glüht, so verwandelt sich die schwarze Farbe derselben in eine graue, ähnlich

der des *Platinschwamms*, mit dem auch wohl jetzt der Ueberzug einerlei seyn möchte. In diesem, offenbar dichteren, Zustande ist er lange nicht mehr so wirksam als in dem schwarzen.

Den Beweis dazu liefert folgender Versuch. Zwei Plattenpaare, jedes Paar aus einer grauen und einer schwarzen Platinplatte bestehend, wurden zu einer Batterie zusammengesetzt, und, durch Vermittlung der Wippe, mit einer einfachen Grove'schen Kette verknüpft, in der Weise, dafs diese bei einem Versuch den Sauerstoff an den grauen, und bei einem andern an den schwarzen Platten entwickeln mufste. Als nun die Wippe fünf Minuten lang mit derselben Geschwindigkeit wie bei den früheren Versuchen bewegt wurde (etwa 300 Mal in der Minute), erhielt ich, in dem in den Kreis der secundären Batterie eingeschalteten Voltameter, in dem ersten Fall 9 und in dem letzten $13\frac{1}{2}$ Kbcmt. Knallgas. Die grauen Platinplatten sind also, als negative Elemente der secundären Batterie angewandt, zwar wirksamer als die blanken, aber doch lange nicht so wirksam als die schwarzen.

Die angeführten Versuche zeigen genügend, dafs es hauptsächlich darauf ankommt, die negative Platten, oder die, an welchen der secundäre Strom Wasserstoff zu entwickeln sucht, platinirt zu haben. Aus diesem Grunde, glaubte ich, würde man einen kräftigen Strom bekommen, wenn man die secundäre Batterie, statt aus lauter platinirten Platinplatten zu bilden, aus diesen und amalgamirten Zinkplatten zusammensetzte. Ich construirte demnach eine solche Batterie aus zwei Plattenpaaren, in verdünnte Schwefelsäure gestellt, und verband sie, mittelst der Wippe, mit einer einfachen Grove'schen Kette, in der Art, dafs diese den Sauerstoff an den Platinplatten entwickeln mufste.

Die hier als secundär betrachtete Batterie ist eigentlich eine primäre, da sie schon für sich einen Strom ent-

wickelt. Indefs ist ihr Strom nur schwach oder wird es wenigstens sehr bald. Als ich die Wippe fünf Minuten in der Lage ruhen liefs, dafs diese Batterie geschlossen war, entwickelte sie im Voltameter kaum ein Sechstel Kubikcentimeter Gas. Ich setzte nun die Wippe eben so lange in Bewegung. Es entwickelten sich $4\frac{1}{2}$ bis 5 Kubikcentimeter Gas. Man sieht, die Wirkung ist zwar nicht unbedeutend, aber doch merklich geringer als die, welche eine gleich grofse Batterie aus lauter schwarz platinirten Platinplatten liefert. Diefs könnte zu den Schlufs verleiten, eine mit Wasserstoff bekleidete Platinplatte sey ein positiveres Element als eine amalgamirte Zinkplatte; allein das ist doch nicht der Fall. Als ich ein einzelnes Paar von platinirtem Platin und amalgamirtem Zink, in verdünnte Schwefelsäure gestellt, eine Zeit lang mit einer einfachen Grove'schen Kette so verbunden hielt, dafs diese den Wasserstoff am Platin entwickeln mufste, und darauf durch Umlegung der Wippe das Paar rasch für sich schlofs, erwies sich mittelst des zugleich eingeschalteten Galvanometers das Zink immer positiv gegen das Platin. Vielleicht rührt die Erscheinung gerade eben von dieser gröfseren Positivität des Zinks her, indem nämlich dadurch mehr Wasserstoff zum Platin geführt werden mochte, als dieses mittelst seines Ueberzugs mit dem an ihm von der primären Kette entwickelten Sauerstoff zu verbinden im Stande war, wodurch denn das Platin nicht vollständig depolarisirt seyn würde.

Wie dem auch seyn mag, so erhellt doch aus Obigem, dafs die zuletzt untersuchte Combination nicht empfehlenswerth ist zur Errichtung einer secundären Batterie, es sey denn in öconomischer Hinsicht, da dabei die Hälfte der Platinplatten gespart wird. Allein in dieser Beziehung ist es doch vortheilhafter, Platten von Bunsen'scher *Kohle* anzuwenden, falls man sie haben kann. Eine Batterie aus zwei Paaren solcher Platten von 1 *Zoll Breite*, $1\frac{1}{2}$ Zoll tief in verdünnte Schwefelsäure ge-

taucht, gab mir innerhalb fünf Minuten 8 Kbcmt. Knallgas im Voltameter. Ich zweifle nicht, dafs gröfsere Kohlenplatten, in gröfserer Anzahl genommen, eine recht ansehnliche Wirkung geben würden.

In meinem früheren Aufsatz habe ich bereits beiläufig bemerkt, dafs die neuerdings von Hrn. Grove construirte Gas-Batterie (Annalen, Bd. LX S. 569) im Wesentlichen nichts anderes ist als eine secundäre Batterie. Sie verdankt, gleich der letzteren, ihre Wirksamkeit der Bekleidung ihrer Platten mit respective Sauerstoff und Wasserstoff, und der Unterschied zwischen beiden besteht alleinig in der Art, wie den Platten die Gase zugeführt werden. Bei der secundären Batterie werden diese Gase an den Platten selbst entwickelt; bei der sogenannten Gas-Batterie dagegen werden sie zuvor, aufserhalb der Batterie, entweder chemisch oder elektrolytisch entbunden und dann erst mit den Platten in Berührung gesetzt. Diese letztere Bekleidungsweise der Platten ist aber, wie ich in einem späteren Aufsatze noch ausführlicher darthun werde, viel unvollkommener als die erstere, und daher giebt denn auch eine Grove'sche Gas-Batterie bei weitem nicht die Wirkung, welche mittelst der Wippe von einer secundären Batterie erhalten wird.

Ich will dieſs durch ein Beispiel belegen. In einem neueren Aufsatz über die sogenannte Gas-Batterie [1]) sagt Hr. Grove unter anderem, dafs ihm eine solche Batterie von *zehn* Zellen innerhalb 36 Stunden 2,1 engl. Kubikzoll Knallgas im Voltameter geliefert habe. Dieſs macht auf die Stunde 0,956 Kubikcentimeter.

Die vorhin erwähnte secundäre Batterie von nur *zwei* Paaren platinirter Platinplatten lieferte innerhalb fünf Minuten 13 Kbctm. Knallgas. Dieſs macht auf die Stunde

1) *On the gas voltaic battery etc. Phil. Transact.* 1843, *pt. II p.* 91. — Ich werde in der Folge noch einen Auszug von dieser Abhandlung mittheilen. *P.*

156 Kbctm., also das 163fache der Menge, welche die Gas-Batterie in derselben Zeit lieferte.

Gewifs ist dieser Vorsprung der secundären Batterie schon aufserordentlich; aber noch auffallender stellt er sich, wenn man erwägt, dafs die Platten dieser nicht blofs der Zahl nach fünf Mal geringer waren, sondern auch an Gröfse wenigstens zwei bis drittehalb Mal nachstanden, und dafs überdiefs ihre Wirkung nur eine intermittirende war, die mit ihnen erhaltene Gasmenge in Wahrheit innerhalb noch nicht ganz der Hälfte der angegebenen Zeit entbunden ward.

Dennoch lehrt schon ein roher Ueberschlag, dafs die beobachtete Wirkung der secundären Batterie weit unterhalb derjenigen bleibt, welche man der Theorie nach zu erwarten berechtigt wäre. Es beträgt nämlich die elektromotorische Kraft, welche den Platinplatten der secundären Batterie vermöge ihrer Polarisation durch die einfache Grove'sche Kette eingeprägt wird, mindestens fünf Sechstel von der Kraft dieser letzteren. Hienach stände zu erwarten, dafs, bei gleicher Anzahl, Gröfse und gegenseitiger Entfernung der Platten, eine secundäre Platin-Batterie ungefähr fünf Sechstel von der Wirkung einer Grove'schen Batterie (d. h. einer aus Zink, in Schwefelsäure, und Platin, in Salpetersäure) thun würde; allein diefs ist lange, lange nicht der Fall. Eine Grove'sche Batterie von zwei Plattenpaaren, von gleichen Dimensionen wie die der zuvor angewandten secundären Batterie, würde innerhalb fünf Minuten etwa 100 Kbctm. Knallgas liefern, also mehr als 7 Mal so viel wie letztere. Zwar ist der Widerstand in beiden Batterien nicht gleich; er ist in der Grove'schen, wegen der Salpetersäure, geringer; auch hat die secundäre Batterie, als eine intermittirend wirkende, nicht 13, sondern in der That mehr als 26 Kbctm. Gas innerhalb fünf Minuten geliefert. Allein, auch diese beiden Umstände in Erwägung gezogen, bleibt noch für die Wirkung der secundären Batterie ein *aufserordentlicher* Ausfall.

Woher nun dieser grofse Kraftverlust? — Ich will nicht gerade mit aller Bestimmtheit hierüber entscheiden; allein es scheint mir doch keine andere Erklärung nöthig zu seyn als die, durch welche ich am Anfange dieses Abschnitts begreiflich zu machen suchte, weshalb überhaupt die Stärke secundärer Ströme, bei gleichem Widerstande, nicht der ursprünglichen Gröfse ihrer elektromotorischen Kraft entspricht.

Jeder elektrische Strom, welcher eine Flüssigkeit durchläuft und sie dabei zersetzt, sucht durch Anhäufung der ausgeschiedenen Stoffe an den Platten eine sogenannte Polarisation zu bewirken, und er ist daher, bei unverändertem Werth der ursprünglichen elektromotorischen Kraft und des Widerstandes, nur constant, wenn eine zweite Kraft hinzutritt, welche diese Polarisation entweder völlig aufhebt, oder in einer bestimmten Gröfse erhält. Bei den sogenannten constanten Ketten liegt diese zweite Kraft in der Flüssigkeit, welche die negative Platte umgiebt, in der Salpetersäure, Chromsäure, Kupferlösung u. s. w.; bei den mit Platin construirten secundären Batterien liegt sie in der Eigenschaft dieses Metalls, Wasserstoff mit Sauerstoff zu vereinigen.

Offenbar ist aber diese zweite Kraft ganz unabhängig von der ersten, der stromerregenden Kraft. Sie steht hinsichtlich ihrer Stärke durchaus in keiner Beziehung zu ihr, und es fragt sich daher, ob sie unter allen Umständen eine solche Gröfse besitze, dafs sie dieser angemessen sey. Bei Flüssigkeiten, wie Salpetersäure, Chromsäure, Kupferlösung u. s. w., die in den sogenannten constanten Ketten durch eine rein chemische Wirkung das Auftreten des Wasserstoffs an der negativen Platte verhindern, und somit die Polarisation unterdrücken, läfst sich wohl annehmen, dafs sie diese Function für jede Stärke des Stroms in vollem Maafse verrichten. Allein beim Platin, das den Wasserstoff nicht selber bindet, sondern nur dessen Vereinigung mit Sauerstoff vermittelt, *ist es anders.* Wir sehen hier die depolarisirende

Kraft bei den schwarz platinirten Platten gröfser als bei den grauen, und bei diesen gröfser als bei den blanken. Man kann daher wohl fragen, ob sie denn auch bei den ersteren Platten so grofs sey, um jede durch den Strom entwickelte Menge Wasserstoff im Entstehungsaugenblick wieder mit Sauerstoff zu verbinden. Wenn diefs nicht der Fall ist, wenn ein Ueberschufs an Wasserstoff bleibt, so mufs der Strom nothwendig geschwächt werden, unterhalb der Stärke bleiben, die er vermöge der ursprünglichen elektromotorischen Kraft und dem vorhandenen Widerstande annehmen könnte.

Diefs, glaube ich, ist wirklich der Fall. Dafür scheint mir eine Beobachtung zu sprechen, die man an jedem polarisirten Platinpaar machen kann, am besten jedoch an einer Grove'schen Gas-Kette, da bei dieser die Gase, welche die Platten umgeben, eingeschlossen sind, und sich also von einem Entweichen derselben etwanige Veränderungen der Stromstärke nicht herleiten lassen.

Bei einer solchen Gaskette, deren Platten schwarz platinirt waren, habe ich nun oft bemerkt, dafs wenn man sie durch einen Draht von grofsem Widerstande schliefst und demgemäfs ihren Strom sehr schwächt, dieser Strom Stunden lang eine vollkommene Constanz besitzt, dafs er dagegen rasch abnimmt, sobald man ihn durch Verringerung des Widerstandes auf eine beträchtliche Stärke gebracht hat [1]). Man ist dann genöthigt die Kette zu öffnen und längere Zeit ungeöffnet stehen zu lassen, um die anfängliche Stromstärke wieder zu erhalten.

Diese Constanz bei schwachem, und Inconstanz bei starkem Strom scheint mir ganz ungezwungen zu dem Schlusse zu führen, dafs das platinirte Platin innerhalb einer gewissen Zeit nur eine gewisse Menge Wasserstoff

1) Hienach ist die Angabe von Matteucci über die Constanz des Stroms der Gaskette (*Compt. rend. T. XVI p.* 846) zu berichtigen.

mit Sauerstoff zu vereinigen im Stande ist. Und wenn man dieses zugiebt, ist auch erklärlich, weshalb die Stärke des mittelst der Wippe erhaltenen secundären Stroms viel geringer ist als sie nach der Theorie seyn sollte.

Ich habe einen Versuch gemacht, den vorausgesetzten Mangel in der depolarisirenden Eigenschaft des Platins zu ergänzen. Ich habe nämlich diejenigen Platten der secundären Batterie, welche von der primären Kette Sauerstoff empfangen, in Thonkasten gestellt, die Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. enthielten, und, zur Aufnahme der andern Platten, mit verdünnter Schwefelsäure umgeben waren. Ich habe indefs keinen Nutzen von dieser Anordnung gesehen. Die Platinplatten, welche blank waren, gaben keine gröfsere Wirkung als früher ohne Salpetersäure. Ich bin bisjetzt verhindert worden, diese Versuche fortzusetzen und andere secundäre Batterien mit zwei Flüssigkeiten zu construiren.

Eben so wenig Nutzen habe ich von der Anwendung concentrirter Salzsäure gesehen. Ich erwartete eine grofse Wirkung, da diese Säure durch den Strom der polarisirenden Kette in Chlor und Wasserstoff zerlegt wird. Allein die Wirkung war unvergleichlich schwächer als bei Füllung der Tröge mit verdünnter Schwefelsäure, besonders wenn das Chlor an platinirten und der Wasserstoff an blanken Platinplatten entwickelt wurde. Auch war die Wirkung träge; denn ein langsames Umlegen der Wippe hatte, abgesehen von der dazu erforderlichen Zeit, sichtlich eine gröfsere Wirkung als ein schnelles. Bei einzelnen Umlegungen der Wippe zeigte sich deutlich, dafs die Gasentbindung im Voltameter immer erst einige Zeit nach dem Moment der Schliefsung der secundären Batterie ihr Maximum erreichte. Als der Apparat auseinandergenommen wurde, erwies sich das Platin bedeutend angegriffen, in dem Grade, dafs wenn der primäre Strom das Chlor an den platinirten Platten entwickelt hatte, diese von ihrem schwarzen Ueberzug

gänzlich befreit waren. Offenbar lag hierin der Grund der schwachen Wirkung, denn allemal, wenn das Metall angegriffen wird, ist die Polarisation schwach, wenigstens bei einem Strom von geringer Stärke und kurzer Dauer.

Was ich hier so eben von der Trägheit der Wirkung gesagt habe, zeigt sich, in geringerem Grade, auch bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, also bei Bekleidung der Platten mit Sauer- und Wasserstoff. Die Vereinigung der vom primären Strom entwickelten Gase mit denen, welche der secundäre erzeugt, erfolgt am Platin, auch wenn es platinirt ist, offenbar nicht nur nicht vollständig, sondern auch nicht ganz momentan, und darin liegt sicher mit ein Grund, weshalb die Wirkung der secundären Batterie unterhalb derjenigen bleibt, die man theoretisch zu erwarten berechtigt ist.

Schliefslich will ich noch ein Paar mit dem Gegenstande dieses Abschnitts zusammenhängende Beobachtungen mittheilen.

Die erste ist die, dafs die Wirkung der secundären Batterie, nämlich die Wasserzersetzung im Voltameter, oft nicht augenblicklich mit dem Beginn des Spiels der Wippe eintritt, sondern erst nach einigen Secunden. Wenn alle Platten aus platinirtem Platin bestanden, habe ich diefs wohl nicht beobachtet; aber merklich war es schon, wenn ich zu denjenigen Platten, welche von der primären Kette Wasserstoff empfingen, blankes Platin genommen hatte, und recht auffallend trat es hervor, wenn dieselben aus blankem Kupfer bestanden. Bei dieser Combination aus blankem Kupfer und platinirtem Platin, die überhaupt nur eine schwache Wirkung giebt, mufste die Wippe wohl 10 Secunden lang bewegt werden, ehe Bläschen in merklicher Menge an den Platten des Voltameters auftraten. Das war nicht blofs beim ersten Versuch der Fall, wo man glauben könnte, es haftete den *Kupferplatten* eine dünne Luft- oder Schmutzschicht an,

sondern zeigte sich auch zu Anfange eines jeden folgenden Versuches. Es scheint demnach als müfsten die Platten sich erst an den raschen Wechsel der Stromesrichtung gewöhnen.

Die zweite Thatsache besteht darin, dafs wenn man blanke Platinplatten zu der secundären Batterie anwendet, und sie längere Zeit, die indefs nicht über eine halbe Stunde zu gehen braucht, einem raschen Spiel der Wippe aussetzt, diejenigen Platten, welche hiebei von der primären Kette Wasserstoff empfangen, sich hernach mit einem braunen oder schwarzen Anflug bekleidet finden. Je länger das Spiel der Kette fortgesetzt wird, desto stärker wird dieser Ueberzug, und er zeigt sich, wenigstens wenn diefs Spiel nicht gar lange unterhalten wird, nur an den bezeichneten Platten, nicht an den andern.

Da bei dem Spiel der Wippe der primäre und der secundäre Strom rasch und in entgegengesetzter Richtung zwischen den Platten der Batterie mit einander wechseln, so könnte man vielleicht die erwähnte Erscheinung mit derjenigen identificiren, welche Hr. De la Rive bei den rasch hin- und hergehenden magneto-elektrischen Strömen beobachtet hat [1]). Sie mag auch wohl gleichen Ursprungs mit dieser seyn, aber ganz identisch mit derselben ist sie doch nicht; denn auch in dem mit der secundären Batterie verbundenen Voltameter, wo der Strom zwar intermittirend durchgeht, aber seine Richtung nicht wechselt, habe ich diejenige Platte, an welcher sich der Wasserstoff entwickelt, nach längerer Zeit braun anlaufend gefunden. Ich möchte glauben, dieser Anflug, der übrigens in Salpetersäure unlöslich ist, und sich nur durch mechanische Mittel entfernen läfst, dadurch aber leicht, sey Platin, das in Folge der stofsweisen Wirkung des Stroms von der andern Platte gelöst und auf diese abgesetzt worden ist. Bekanntlich üben auch continuirliche

1) S. Annalen, Bd. XXXXV S. 166 und 420 auch Bd. LII S. 521.

Ströme diese Wirkung aus, aber sie bedürfen dazu einer ungleich gröfseren Stärke.

III.

Die in Abschnitt I beschriebene Wippe gestattet noch einige andere Anwendungen, die für die nähere Kenntnifs der Polarisation von Nutzen sind. Ich will daher die vorzüglichsten derselben hier mittheilen.

So zunächst läfst sich die Thatsache, dafs der auf angegebene Weise erhaltene secundäre Strom eine gröfsere elektromotorische Kraft als der ihn erzeugende primäre besitzt, eben so augenfällig wie durch die Wasserzersetzung mittelst des Galvanometers darthun. Es geschieht, indem man die beiden Ströme direct gegen einander wirken läfst.

Zu dem Ende verbindet man die Wippe mit der einfachen Grove'schen Kette, welche den primären Strom liefert, auf doppelte Weise, nämlich erstens in Z und P (Fig. 6 Taf. I), und dann in H und O, solchergestalt, dafs H zum Zink und O zum Platin führt, wie es Fig. 3 Taf. II angiebt, wo durch c, d, e, f die erste, und durch c', d', e', f' die zweite Drahtverbindung vorgestellt ist. Die letztere mufs irgendwo ein Galvanometer eingeschaltet enthalten.

Wenn nun die Wippe aus der Lage, bei welcher die Haken h, o, . . . in die für sie bestimmten Quecksilberlöcher tauchen, und demgemäfs die Platten polarisirt werden, in ihre zweite Lage gebracht wird, so wirkt der secundäre Strom dem primären entgegen, und die Galvanometernadel zeigt durch die Richtung ihres ersten Ausschlags sogleich unzweideutig, dafs der secundäre Strom das Uebergewicht hat, mithin seine elektromotorische Kraft gröfser ist als die des primären. Diefs ist der Fall nicht blofs wenn die secundäre Batterie aus vier oder mehr Plattenpaaren besteht, sondern auch, wenn *sie deren* nur drei oder zwei enthält.

Es findet aber begreiflich nicht mehr statt, wenn man die Batterie auf ein einziges Plattenpaar reducirt hat, da, wenn ein solches durch eine einfache Kette polarisirt wird, der Strom der letzteren immer seine ursprüngliche Richtung behält und niemals ganz auf Null zurückkommt. Der Strom eines einzigen, durch eine Grove'sche Kette polarisirten Platinpaares besitzt indefs eine gröfsere elektromotorische Kraft als z. B. eine Daniell'sche Kette. Diefs läfst sich zeigen, wenn man die Drahtleitung c', d', e', f', welche das Galvanometer enthält, von der Grove'schen Kette ablöst und mit einer Daniell'schen Kette verbindet, in der Weise, dafs auch deren Zink mit dem Drahte c' verknüpft ist. Ladet man nun zunächst das Paar durch die Grove'sche Kette, die in der Drahtleitung c, d, e, f gelassen ist, und schlägt hierauf die Wippe um, so giebt der Ausschlag der Galvanometernadel sogleich das obige Resultat zu erkennen.

Läfst man die Wippe eine Zeit lang ruhig in der letzten Lage, so sieht man die Magnetnadel langsam auf den Meridian zurückkehren. Diefs war wohl zu erwarten; aber bemerkenswerth ist es, dafs sie in dieser Nullage nicht verharrt, sondern in einiger Zeit nach der andern Seite ausschlägt, also zu Gunsten der Daniell'schen Kette. Diese Kette, geschweige dafs sie Platinplatten so stark wie die Grove'sche polarisiren könnte, ist also nicht einmal im Stande, dieselben auf einer der ihrigen gleichen elektromotorischen Kraft zu erhalten. Dieser Versuch ist einer der vielen Beweise, dafs die Polarisation bedingt wird von der Stärke des Stroms. Uebrigens zeigt sich dieselbe Umkehrung, wenn man, wie oben, eine secundäre Batterie von vier, drei oder zwei Platinpaaren gegen die Grove'sche Kette wirken läfst; auch hier kehrt die Nadel bald in den Meridian zurück und schlägt darauf zu Gunsten der letzten Kette aus, weshalb es denn auch zu dem obigen Resultat nöthig ist, sich nur an den ersten Ausschlag zu halten.

Um in dem zuvor beschriebenen Versuch die secundäre Batterie folgweise von vier Plattenpaaren auf drei, zwei und eins zurückführen zu können, ohne genöthigt zu seyn, Tröge fortzunehmen, ist die Mitte eines jeden Bügels, den ein Hakenpaar $h'\,o'$ bildet, zu einem Stifte geformt, um daran mittelst einer Klemme das Ende f' der Drahtleitung $d'\,e'\,f'$ (Fig. 3 Taf. II) zu befestigen. In Ermanglung dieser Vorrichtung kann man auch die Drahtleitung $d'\,e'\,f'$ lassen, wie sie in der eben genannten Figur ist, und die Ausschliefsung der Plattenpaare, die man nicht in der Batterie haben will, durch einen Bügel von dickem Kupferdraht bewerkstelligen, den man in zwei der Quecksilberlöcher der Reihe $h'\,o'$ steckt.

Es mag auch hier bemerkt seyn, dafs wenn man die Drahtleitung $c'\,d'\,e'\,f'$ im umgekehrten Sinn mit der Grove'schen Kette verbindet, nämlich c' mit dem Platin und d' mit dem Zink, alsdann, beim Umlegen der Wippe in die Löcherreihe $h'\,o'$, der früher (Ann. Bd. LX S. 577) erwähnte Fall eintritt, nämlich der primäre Strom in gleicher Richtung mit dem secundären geht, folglich die vereinte Wirkung beider Ströme erhalten wird.

Eine andere Anwendung, welche die bisher beschriebene Wippe zuläfst, besteht in der quantitativen Bestimmung der elektromotorischen Kraft eines polarisirten Plattenpaars.

Das Verfahren dazu ist im Wesentlichen dasselbe, welches ich überhaupt zur Bestimmung der Kraft inconstanter Ströme vorgeschlagen und in den Annalen, Bd. LIV S. 160 ausführlich entwickelt habe. ZP, ZP Fig. 4 Taf. II stellt die Batterie vor, welche das Plattenpaar OH polarisirt und zugleich die Kraft hergiebt, durch welche die bewirkte Polarisation gemessen wird. Diese Batterie wird zunächst durch die Drahtleitung $c\,d\,e\,f$ mit der Wippe $b\,b$ verbunden. Es ist dann klar, dafs, wenn die Wippe mit ihren Haken in die Löcher h, o greift, *der Strom* durch das Plattenpaar geht und dasselbe po-

la-

larisirt, in der Weise, dafs sich Wasserstoff an H und Sauerstoff an O entwickelt.

Um die entstandene Polarisation zu messen, wird die Batterie noch durch eine andere Drahtleitung mit dem Plattenpaar verknüpft. Diese Leitung besteht aus drei Drähten: zunächst aus dem Draht c', der von dem vorderen Zink Z der Batterie zur Platte H, oder, was dasselbe ist, zum Quecksilberloche h' führt (nicht zur Wippe, wie aus Versehen in der Zeichnung, Taf. II Fig. 4, angegeben ist); zweitens aus dem Draht ss, der das hintere Platin P der Batterie mit dem Haken h' der Wippe verknüpft, und drittens aus dem Drahte $d'e'f'$, der dasselbe Platin P mit dem Haken o' der Wippe in Verbindung setzt. Der Draht ss mufs irgendwo die Sinusbussole eingeschaltet enthalten, und der Draht $d'e'f'$ irgendwo ein empfindliches Galvanometer.

Wenn nun die Wippe umgelegt wird, damit die Haken h', o' in die entsprechenden Löcher greifen, so kommen die Drähte ss und $d'e'f'$ mit dem polarisirten Plattenpaar in Verbindung, und es findet dann sowohl in diesen Drähten, wie in dem Drahte c', der schon mit der Platte H verknüpft war, eine Wirkung beider Elektricitätsquellen gegen einander statt.

Nach der früher von mir (Annal. Bd. LIV S. 180) entwickelten Compensationsmethode wird, bei einer gewissen Länge des Drahtes ss, der in dem Drahte $d'e'f'$ vorhandene Strom vernichtet, und, wenn dieses erfolgt ist, giebt das Product aus dem Widerstand des Drahts ss in die darin vorhandene Stromstärke das Maafs für die elektromotorische Kraft der polarisirten Platten. Um also dieses Maafs zu erhalten, hat man die Länge des Drahtes ss so lange abzuändern, bis das Galvanometer in dem Drahte $d'e'f'$ keine Ablenkung mehr zeigt, dann an der Sinusbussole die Stromstärke in dem Drahte ss zu messen und dieselbe mit dem Widerstand dieses Drahts zu multipliciren. Das Product ist die gesuchte Gröfse.

Die Ausführung dieser Methode erfordert einige Vorsichtsmaafsregeln, da die Kraft des polarisirten Plattenpaares, wenn sie nicht stetig erneut wird, nur eine vorübergehende ist. So mufs man, da die richtige Länge des Drahts *ss* nur nach mehren successiven Proben gefunden werden kann, nach jeder solchen Probe die Wippe in die Löcher *h*, *o* zurückschlagen, damit bei der folgenden die Platten wieder mit ihrer ursprünglichen Polarisation wirken können. Vor Allem aber hat man darauf zu sehen, dafs die Eintauchung der Haken *h'*, *o'* in die entsprechenden Löcher, also die Entgegensetzung der Kräfte beider Elektricitätsquellen, so momentan wie nur immer möglich geschehe. Unterhält man den Schlufs zu lange (wenn man dem Gleichgewichtspunkt schon nahe ist, auch nur eine halbe Secunde), so bekommt die constante Kette, deren Kraft sich in jedem unmefsbaren Augenblick erneut, nothwendig immer das Uebergewicht, und so kann es geschehen, dafs man keine Ablenkung der Galvanometernadel beobachtet, oder eine zu Gunsten der constanten Kette, wenn deren Kraft in der That schon kleiner war als die anfängliche des polarisirten Plattenpaars. Man hat daher die Proben oft zu wiederholen. So lange man bei momentanem Eintauchen der Haken in die Löcher *h'*, *o'* noch ein anfängliches Zucken der Nadel zu Gunsten des polarisirten Plattenpaars beobachtet, kann man gewifs seyn, den rechten Punkt noch nicht erreicht zu haben, da sich durch kein Versehen die Kraft dieses Paares zu grofs finden läfst. Hat man endlich die richtige Länge des Drahts *ss* gefunden, so mufs, bevor man die Stärke des in demselben vorhandenen Stromes mifst, der Draht *d' e' f'* von der Wippe abgelöst oder am Galvanometer geöffnet werden, weil sich sonst darin wieder ein Strom einstellt, was nothwendig die gemessene Stromstärke fehlerhaft machen würde.

Die eben beschriebene Methode zur Bestimmung der *elektromotorischen* Kraft polarisirter Plattenpaare ist, vom

theoretischen Standpunkt betrachtet, vielleicht besser als die gewöhnliche, bei welcher man diese Kraft als unabhängig von der Stromstärke ansehen mufs, denn sie braucht diese Voraussetzung nicht zu machen, und schliefst überdiefs jede Idee von Mitwirkung eines Uebergangswiderstandes aus. Zwar habe ich bisher, nach ihr, etwas kleinere Werthe für die Polarisation erhalten als nach jener gewöhnlichen Methode; allein ich kann diefs nur dem Umstande zuschreiben, dafs die Compensationen noch nicht momentan genug ausgeführt wurden. Das einmalige Umlegen der Wippe, hin und her, welches hiezu verlangt wird, kann mit der Hand nicht so rasch, sicher und gleichmäfsig bewerkstelligt werden, wie es erforderlich ist. Die Wippe mufs dazu nothwendig mit einer mechanischen Hülfsvorrichtung versehen seyn, und erst, wenn diese angebracht ist, läfst sich erwarten, genaue Resultate zu erhalten. Ich denke in einiger Zeit eine solche Vorrichtung anbringen zu lassen; mittlerweile kann man sich schon, ohne dieselbe, durch Umlegen der Wippe mit freier Hand, überzeugen, dafs die Polarisation, welche einem in verdünnter Schwefelsäure stehenden Platinpaar durch eine Batterie von zwei Grove'schen Ketten eingeprägt wird, eine gröfsere elektromotorische Kraft besitzt als eine einfache Kette der genannten Art, was, mit Rücksicht auf das S. 607 Gesagte, wiederum ein Beweis ist, dafs die Polarisation bedingt wird von der Stärke des hervorrufenden Stroms.

Eben deshalb ist zur Vervollständigung der hier behandelten Methode nothwendig, die Stärke des polarisirenden Stroms zu messen. Hiezu stehen zwei Wege offen. Entweder kann man die Sinusbussole, bevor man sie mit dem Drahte *s s* verknüpft und nachdem man die Kraft des polarisirten Plattenpaares bestimmt hat, in den Draht *d e f* einschalten und beide Male eine Messung machen; bei gehöriger Constanz der Batterie läfst sich dann ohne Gefahr annehmen, dafs das Mittel aus den

gefundenen Werthen nicht merklich von der in der Zwischenzeit stattgefundenen Stromstärke abweiche. Oder, wenn das Instrument mit zwei Drähten versehen ist, kann man den einen derselben mit *def* und den andern mit *ss* verknüpfen, wodurch man den Vortheil hat, den polarisirenden Strom in *def* unmittelbar vor oder nach dem compensirenden in *ss* messen zu können, und zwar so oft als man es für nöthig hält. Uebrigens mufs, bei Messung des polarisirenden Stroms, die Bussole nothwendig in den Draht *def* und nicht in den Draht *c* eingeschaltet seyn, weil, auch wenn die Haken *h*, *o* in die entsprechenden Löcher tauchen, ein Theil des Stroms durch den Draht *c'* zu den Platten geführt wird.

IV.

Mittelst der bisher betrachteten Form der Wippe und der zuletzt beschriebenen Compensationsmethode lassen sich alle Umstände untersuchen, die auf die Polarisation von Einflufs sind. Indefs stützen sich die Zahlenwerthe, welche man aus den Messungen ableitet, auf eine Reihe von Schlüssen, die nicht Jedermann geläufig sind, und wenn sie es auch sind, doch nicht denjenigen Grad von Ueberzeugung gewähren, der aus vergleichenden, das Resultat unmittelbar vor Augen legenden Versuchen hervorgeht. Deshalb scheint es mir nicht ohne Nutzen, ein Paar Abänderungen der Wippe kennen zu lehren, die sich ganz vorzüglich zu solchen Oculardemonstrationen eignen.

Eine derselben sieht man in Fig. 7 Taf. I abgebildet. Sie ist bestimmt, zwei Plattenpaare durch einen Strom von gleicher Stärke zu polarisiren und sie darauf einander entgegenwirken zu lassen, um, mittelst des Galvanometers zu sehen, welches von ihnen die stärkere Polarisation erhalten hat, sey es ursprünglich oder in Folge später eingeführter Umstände.

Diese Wippe hat an jeder Seite nur vier Haken,

weshalb auch von der Unterlage an jeder Seite nur vier Löcher gebraucht werden. Durch die Haken $h_{,}$, $o_{,}$, $h_{,,}$, $o_{,,}$, deren erster und letzter respective mit dem Zink Z und dem Platin P der polarisirenden Kette verknüpft werden, wird, wenn sie in ihre Löcher tauchen, der Strom den beiden Plattenpaaren zugeführt, in der Weise, dafs er sie nach einander durchläuft, und folglich in beiden gleiche Stärke besitzt. Schlägt man nun die Wippe um, so werden, wie aus der Zeichnung erhellt, die beiden mit Wasserstoff bekleideten Platten durch die Haken h', h'' unter sich in Verbindung gesetzt, und eben so die mit Sauerstoff bekleideten durch die Haken o', o'', sobald man die Enden GG durch einen Draht mit einander verknüpft hat. Ist also in diesem Draht ein Galvanometer eingeschaltet, so giebt dessen Nadel sogleich zu erkennen, ob eins der Plattenpaare, und welches von ihnen, stärker als das andere polarisirt worden ist.

Unter den verschiedenen, auf die Polarisation einwirkenden Umständen, deren Einfluſs durch diese Wippe augenfällig und ganz unzweideutig nachgewiesen werden können, möchten folgende die wichtigsten seyn.

1) *Stärke des Stroms*, ich meine die Gesammtstärke, die Stärke in einem gesammten Querschnitt der Stromesbahn, das, was Ohm Gröſse des Stroms nennt. In neuerer Zeit ist von drei angesehenen Physikern, von Wheatstone und Daniell einerseits [1]) und von Lenz andererseits [2]), behauptet worden, daſs diese Stromstärke keinen Einfluſs auf die Polarisation habe, daſs vielmehr die Polarisation für Platten und Flüssigkeiten gegebener Art eine constante Gröſse sey. Alle drei stützen ihre Behauptung auf zahlreiche Messungen; nichts destoweniger muſs ich ihnen auf's Bestimmteste widersprechen, und die ältere Lehre, nach welcher die Polarisation von der Stromstärke abhängig ist, für die richtige erklären.

1) Annalen, Bd. LX S. 388.
2) Annalen, Bd. LIX S. 203 und 407.

In einer künftigen Abhandlung werde ich zu zeigen suchen, durch welche Umstände die genannten Physiker irre geleitet worden sind. Hier will ich mir nur, in Bezug auf ihre Untersuchungen, die Bemerkung erlauben, dafs schon aus dem Resultat derselben die Unrichtigkeit des von ihnen aufgestellten Satzes hervorgeht.

Sie fanden nämlich übereinstimmend, bei verschiedenen Versuchen, die elektromotorische Kraft eines polarisirten Plattenpaars zwei, drittehalb, ja drei Male so grofs als die einer Daniell'schen Kette. Ich habe keinen Grund dieses Resultat in Zweifel zu ziehen, da ich bei eigenen Versuchen jene Kraft schon über das Doppelte von dieser steigen sah. Wenn nun aber die Polarisation unter allen Umständen, für jede Stromstärke, eine solche Gröfse besäfse, so hätte diefs die nothwendige Folge, dafs, wenn man eine Daniell'sche Kette, und selbst eine Grove'sche, mit einem in verdünnter Schwefelsäure stehenden Platinpaar verbände, der Strom rückwärts liefe! — Dafs diefs nicht der Fall ist, dafs vielmehr der polarisirende Strom unter allen Umständen seine Richtung behauptet, und niemals auch nur ganz auf Null herabkommt, bedarf wohl keiner Versicherung.

Was nun aus dieser Betrachtung hervorgeht, läfst sich vermittelst der Wippe in sehr entschiedener Weise experimentell bestätigen. Das Verfahren dazu ist folgendes:

Man verbinde eine Grove'sche Kette oder eine Batterie aus mehren solchen Ketten, wie es Fig. 5 Taf. 2 zeigt, durch den Draht *cf* mit der Wippe, und die Quecksilberlöcher *o'*, *h'*, *o'*, *h'* mit zwei in verdünnter Schwefelsäure stehenden Platinpaaren *OH*, *OH*, von gleichen Dimensionen. Hiedurch werden beide Paare hinter einander von einem Strom von gleicher Stärke durchlaufen. Jetzt schlage man die Wippe um; alsdann werden die Paare von der polarisirenden Batterie getrennt und einander entgegengestellt.

Wenn beide Plattenpaare von ganz identischer Be-

schaffenheit wären, würde hiebei die Nadel des im Draht *c'f'* befindlichen Galvanometers vollkommen in Ruhe bleiben. Das ist jedoch selten oder nie der Fall. Ganz in der Regel macht sie, nach Umlegung der Wippe, einen kleinen Ausschlag zu Gunsten des einen oder des andern Paares. Ich will annehmen, es geschehe zu Gunsten des oberen Paares in der Figur.

Um den Versuch ganz unzweifelhaft zu machen, verbinde man also, nachdem man die Wippe zurückgeschlagen hat, die zu jenem Plattenpaare führenden Haken *ho* durch die Enden eines Drahtes *g* [1]). Nun wird der Strom nicht mehr in gleicher Stärke durch beide Plattenpaare gehen; er wird zwischen den Platten des oberen Paares schwächer seyn, weil dort ein Theil desselben durch den Draht *g* abgeleitet worden ist.

Legt man hierauf die Wippe wieder um, so wird dieses Paar, welches vorher bei gleicher Stromstärke sogar das etwas stärker polarisirte war, jetzt ganz entschieden von dem andern, das keine Ableitung erfuhr, überwältigt werden. Man mag diesen Versuch verändern wie man will: so lange der Draht *g* nur einen irgend erheblichen Theil des Stromes ableitet, zeigt die Galvanometernadel unzweideutig, dafs das entsprechende Plattenpaar eine schwächere Polarisation erlitten hat als das andere, welches von einem stärkeren Strom durchlaufen worden ist.

Sehr leicht ist es bei diesem Versuch die Stromstärke in beiden Zellen zu bestimmen. Dazu braucht man nur die Sinusbussole folgweise in den abgeleiteten Strom *g* und in den Hauptstrom *c* einzuschalten, und, damit hiedurch keine Aenderung in den Strömen entstehe, dort, wo man sie einschaltet, den Widerstand um so viel zu verringern, als er durch ihren Draht vergrö-fsert werden würde. Auf diese Weise fand ich z. B., als zwei Paare Platinplatten von 1 Zoll Breite, $2\frac{1}{2}$ Zoll

1) In der Figur 5 Taf. II ist dieser Draht irrthümlich als mit den Löchern *ho* verbunden gezeichnet.

tief in verdünnte Schwefelsäure getaucht, durch eine Batterie von vier Grove'schen Ketten polarisirt wurden, und g ein Neusilberdraht von 61,64 Zoll Länge und $\frac{1}{6}$ Lin. Dicke war, die Stromstärke

in $c = sin\,85°\,55'$ entsprechend 13,26 C.C. Knallgas in 1' [1])
in $g = sin\,25°\,36'$ - - 5,75 - - - -

Es betrug mithin die Stromstärke zwischen dem einen Plattenpaar 13,26 C.C. und zwischen dem andern $= 13{,}26 - 5{,}75 = 7{,}51$ C.C. Als die Wippe umgelegt ward, hatte das erstere Paar so entschieden das Uebergewicht, dafs die Nadel des Galvanometers mit Gewalt gegen die Hemmung schlug.

2) *Dichtigkeit des Stroms* oder Stärke desselben in den einzelnen Punkten seines Querschnitts, das, was Ohm Intensität des Stroms nennt, und eigentlich immer so genannt werden sollte, wenn dieses Wort nicht schon zu gewöhnlich für die Gesammtstärke des Stroms gebraucht würde. Diese Intensität, welche, wenn man sie in jedem Punkte eines Querschnitts der Strombahn als gleich ansehen kann, dem Quotienten aus der Division der Gesammtstärke durch die Gröfse des Querschnitts gleich ist, ist es eigentlich, welche auf die Polarisation Einfluſs hat, da von ihr die Gasmenge abhängt, mit welcher jeder Punkt der Metallplatten bekleidet wird. Die Gesammtstärke fällt nur mit ihr zusammen, wenn der Querschnitt der Strombahn unverändert bleibt oder bei den verglichenen Metallpaaren gleiche Gröfse hat.

Der Einfluſs dieser wahren Intensität des Stroms läſst sich ermitteln, wenn man bei Versuchen, wie der zuletzt beschriebene, den Platten des einen Paares eine andere Gröfse giebt als denen des zweiten, oder auch die eine Platte eines jeden Paares von anderer Gröfse nimmt als die zweite. Es kommt hiebei noch ein Umstand in Be-

1) Die Bussole war nämlich so ajustirt, dafs der Ablenkung 90° eine Stromstärke von 13,30 C.C. Knallgas bei 0° und 0m,76 in der Minute entsprach.

tracht, von dem ich in einer späteren Abhandlung ausführlich reden werde; hier will ich nur bemerken, dafs wenn man den Versuch, auf angegebene Weise, mit zwei Platinpaaren anstellt, sich im Allgemeinen die gröfseren Platten schwächer polarisirt erweisen als die kleinen. Indefs darf ich nicht verschweigen, dafs der Einfluſs der Plattengröfsen weniger hervortretend ist als der der Gesammtstärke.

3) *Natur und Oberflächenbeschaffenheit der Platten.* Es ist ein von den meisten Physikern angenommener Satz, dafs die verschiedenen Metalle in dem Maafse weniger polarisationsfähig sind, als sie von der Flüssigkeit, in welcher sie stehen, stärker angegriffen werden. Obwohl dieser Satz nicht gerade bewiesen ist, und er auch, wie ich künftig zu zeigen gedenke, bei genauerer Untersuchung nach der Stärke und Dauer des polarisirenden Stroms in einem anderen Lichte erscheint als man ihn wohl bisher aufgefafst hat, so bewährt er sich doch unter den Umständen der gewöhnlichen Versuche, und die Wippe giebt davon einen augenscheinlichen Beweis.

So wie man sich mittelst der in Abschnitt I beschriebenen Form des Instruments überzeugen kann, dafs selbst Zink in verdünnter Schwefelsäure (0,1 concentrirter enthaltend) durch einen schwachen und vorübergehenden Strom eine wahrnehmbare Polarisation empfängt, so kann man mittelst der zuletzt betrachteten Wippe leicht nachweisen, dafs in einer solchen sauren Flüssigkeit, bei gleicher Stärke des polarisirenden Stroms, Zink schwächer polarisirt wird als Eisen, Eisen schwächer als Kupfer, und dieses wiederum schwächer als Platin. Dasselbe hat man schon längst aus dem Grade von Schwächung gefolgert, den Platten von verschiedenen Metallen in einem primitiven Strom, bei Einschaltung in dessen Bahn, hervorbringen; allein das Resultat war unrein, in sofern einerseits der Strom dabei nicht gleiche Stärke behielt, und andererseits zweifelhaft blieb, was auf Rechnung des

Uebergangswiderstandes zu schreiben sey. Das eben genannte Verfahren, obwohl nur comparative Werthe gebend, ist von beiden Mängeln frei.

Es sind hier viele und zum Theil recht nützliche Versuche anzustellen, von denen ich selbst künftig noch mehre auszuführen gedenke. Für jetzt will ich nur einen mittheilen, der mir ein näheres Interesse zu besitzen scheint.

Ich polarisirte durch eine Batterie von drei Grove'schen Ketten zwei hintereinanderstehende Platinpaare, ein blankes und ein schwarz platinirtes, und setzte sie dann mittelst der Wippe einander entgegen. Der polarisirende Strom wurde bei sechs Versuchen durch folgweise Verlängerung des Schliefsdrahtes von der Stärke $sin\,60° 22'$, entsprechend 11,56 C.C., auf die $sin\,11° 22'$, entsprechend 2,62 C.C. Knallgas in der Minute, herabgebracht, und jedes Mal die Entgegenstellung der Paare wiederholt. Immer zeigte im Moment der Entgegenstellung das blanke Paar eine stärkere Polarisation als das platinirte. Wenn ich nun die Wippe liegen liefs, so dafs die beiden Paare fortfuhren gegen einander zu wirken, so ging die Galvanometernadel langsam zum Meridian zurück, und nach etwa fünf Minuten hatte sie ihn erreicht. In dieser Gleichgewichtslage blieb sie aber nicht; vielmehr wich sie nach der andern Seite ab, zu Gunsten des platinirten Paares, entfernte sich langsam immer mehr vom Meridian, bis sie endlich nach etwa sechs Minuten bei 20° Abweichung zum Stillstand kam. Darauf begann sie wieder rückwärts zu wandern, erreichte auf's Neue den Meridian, blieb aber auch diefs Mal nicht darin, sondern ging darüber hinaus, um wieder zu Gunsten des blanken Paares abzuweichen. Diesen mehrfachen Wechsel in der Ablenkung der Magnetnadel habe ich bei allen, zwischen den angegebenen Gränzen liegenden Stromstärken beobachtet; doch habe ich ihn nicht *so* lange verfolgt, um sagen zu können wie oft er sich *wiederhole.*

4) *Natur der Flüssigkeit.* Unter den zahlreichen Versuchen, die über diesen Gegenstand möglich sind, habe ich bis jetzt nur ein Paar angestellt, zu denen sich mir eine nähere Veranlassung darbot.

So habe ich beobachtet, dafs Platinplatten in einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 2 Th. destillirtem Wasser stärker polarisirt werden als in verdünnter Schwefelsäure mit einem Gehalt von 0,1 englischem Vitriolöl, stärker in letzterer Säure als in concentrirter Salzsäure. In solcher Salzsäure wird die positive Platte, besonders wenn der polarisirende Strom stark ist, durch das entwickelte Chlor etwas angegriffen, und eben aus diesem Grunde ist die Polarisation, obwohl keinesweges Null, doch nur schwach. Diese Schwäche der Polarisation bewirkt, dafs, wenn man durch die beiden zu vergleichenden Plattenpaare, von denen das eine in verdünnter Schwefelsäure und das andere in concentrirter Salzsäure steht, den Strom einer Batterie von zwei Grove'schen Ketten leitet, in beiden Zellen, besonders in der ersteren, eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet, während nur eine äufserst schwache beobachtet wird, wenn unter diesen Umständen auch die zweite Zelle Schwefelsäure enthält.

Ferner habe ich bei einem Strom sowohl von zwei als von drei Grove'schen Ketten beobachtet, dafs Eisen in einer Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 2 Th. destillirtem Wasser stärker polarisirt wird als in der erwähnten Aetzkalilauge, und in beiden Flüssigkeiten stärker als Platin in verdünnter Schwefelsäure. Dafs es dennoch mit diesen Flüssigkeiten nur eine äufserst schwach wirkende secundäre Batterie giebt, habe ich bereits S. 594 erwähnt.

5) *Temperatur der Flüssigkeit.* Wenn man die beiden zu polarisirenden Zellen in Bezug auf das Metall und die Flüssigkeit von völlig gleicher Beschaffenheit nimmt, die eine aber erwärmt oder erkältet, so läfst sich begreiflich der Einfluſs der Temperatur eben so ent-

schieden beobachten, als der der bisher betrachteten Umstände.

Auf diese Weise habe ich mich überzeugt, *dafs die Polarisation mit steigender Temperatur abnimmt.* Ich lege auf diese Beobachtung einigen Werth, weil sie mir es wahrscheinlich macht, dafs die bisherige Angabe, nach welcher die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit mit steigender Temperatur zunehmen soll, wesentlich in dieser Abnahme der Polarisation ihren Grund habe. Ich werde späterhin auf diese Untersuchung ausführlich zurückkommen, da ich im Besitz einer Methode zu seyn glaube, durch welche die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten unabhängig von jedem Einflufs der Polarisation numerisch bestimmt werden kann.

6) *Barometrischer Druck.* Auch der Einflufs dieses Elementes läfst sich auf analoge Weise ermitteln, wenn man die eine Zelle unter die Glocke einer Luftpumpe versetzt. Einige vorläufige Versuche lassen mich schliefsen, dafs die Polarisation mit vermindertem Drucke abnimmt.

V.

Eine dritte Art der Wippe ist die in Fig. 8 Taf. I abgebildete. Sie hat den Zweck, die Polarisation zweier Plattenpaare zu vergleichen, die neben einander oder von zwei Zweigen eines und desselben Stromes polarisirt worden sind. Dieser Fall ist verwickelter wie der zuvor betrachtete; denn während dort die beiden Plattenpaare hinter einander von einem gleich starken Strom polarisirt werden, haben hier die beiden Zweigströme im Allgemeinen eine ungleiche Stärke, deren Ungleichheit zum bedeutenden Theil eine Function der erzeugten Polarisation ist.

Wie die Wippe den angegebenen Zweck erfüllt, wird aus der Figur leicht erhellen. Wenn *Z* und *T* mit der Batterie verbunden sind und die Haken rechter *Hand in* das Quecksilber tauchen, so theilt sich der Strom

zwischen den beiden Plattenpaaren, indem das eine mit $h_{,}o_{,}$ und das andere mit $h_{,,}o_{,,}$ verknüpft ist. Schlägt man nun die Wippe um und verbindet G mit $G_{,}$, so werden die Paare durch die Haken $h'o'$ und $h''o''$ einander entgegengesetzt, und man kann beobachten, welches von ihnen das stärker polarisirte war.

Ein Versuch, auf diese Weise mit grofsen und kleinen Platinplatten angestellt, hat mich gelehrt, dafs die kleinen stärker als die grofsen polarisirt werden.

Sämmtliche bisher beschriebenen Wippen kann man in einer einzigen vereinen, wenn man an beiden Seiten die Haken ursprünglich getrennt läfst, und sie später, dem jedesmaligen Zweck entsprechend, durch Drähte gehörig verbindet. Um diese Verbindungen mit Leichtigkeit und Sicherheit bewerkstelligen zu können, mufs dann jeder Haken mit einer Klemme, etwa von der Einrichtung wie die in Fig. 7 Taf. II abgebildete, versehen seyn, doch von möglichst geringem Gewicht, damit die Wippe nicht zu sehr dadurch beschwert werde. Wer sich das Instrument von einem Mechanikus anfertigen lassen will, mag diese Einrichtung wählen, wobei er dann auch noch die Stifte b gegen horizontale, in Pfannen laufende Axen vertauschen, und ein Räderwerk zum raschen Bewegen der Wippe anbringen lassen kann; wer indessen eine solche Complication nicht liebt und der Hülfe des Mechanikus entbehrt oder sie verschmäht, der thut wohl, sich für jeden Zweck eine besondere Wippe zu machen, was eine kunstlose Arbeit ist, und überdiefs den Vortheil hat, dem Instrument eine grofse Leichtigkeit zu geben.

Eine solche Wippe mit ursprünglich getrennten Haken habe ich zu einem Beweise benutzt, der sich mit einer besonders eingerichteten zwar auch geben läfst, aber doch nicht mit den bisher beschriebenen Formen des Instruments, nämlich zu dem Beweise, dafs mehre durch einen Strom polarisirte Plattenpaare in Summe eine gröfsere elektromotorische Kraft besitzen als ein einziges

Paar, das für sich durch einen gleichen Strom polarisirt worden.

Dieser Fall ist in Fig. 6 Taf. II vorgestellt. Es sind dazu zwei Ketten von möglichst gleicher Beschaffenheit erforderlich. Die eine, ZP, polarisirt das Plattenpaar HO, wenn die Haken 1, 2 in ihre Quecksilberlöcher tauchen, die andere, $P'Z'$, welche gegen die erstere umgekehrt stehen mufs, polarisirt die drei Plattenpaare $O'H'$, wenn die Haken 3 bis 8 eintauchen, und zugleich 4 und 5, 6 und 7 mit einander verbunden sind. Wird die Wippe umgelegt, damit die Haken 1′ bis 8′ zur Eintauchung kommen, und sind dieselben auf abgebildete Weise mit einander verknüpft, so zeigt das im Verbindungsdraht 1′8′ enthaltene Galvanometer, dafs die drei Paare $O'H'$ das eine HO überwiegen.

Die Ketten ZP, $P'Z'$ müssen hiebei mit respective den Haken 1, 2 und 3, 8 verbunden seyn, nicht mit den entsprechenden Quecksilberlöchern, weil sonst die Plattenpaare beim Umlegen der Wippe nicht von ihnen getrennt werden würden. Besser ist es allerdings, wie ich schon S. 592 bemerkte, keine Drähte an die eigentliche Wippe zu befestigen; allein alsdann bedarf man an jeder Seite noch zwei Quecksilberlöcher und zwei Haken, nämlich der Reihe nach gerechnet, No. 0 und 9 an der einen, und No. 0′ und 9′ an der andern. Von den Haken werden unter einander verbunden: 0 und 1, 8 und 9, 0′ und 1′, 8′ und 9′, und von den Löchern, durch den Galvanometerdraht, 0′ und 9′; endlich verbindet man die Platten ZP mit den Löchern 0 und 2, und die Platten $P'Z'$ mit den Löchern 3 und 9. So bleibt die Wippe frei beweglich.

In ähnlicher Weise läfst sich bei dem auf S. 616 beschriebenen Versuch der Draht g von der Wippe sondern, wenn man das eine Ende desselben in das Loch h (Fig 5 Taf. II) steckt, und das andere in das nach f hin *liegende* Hülfsloch.

IV. *Ueber die rationelle Zusammensetzung des Oxamids, so wie der sogenannten Amide überhaupt;* von *Dr. C. Voelckel,*

Professor der Chemie und Physik am Lyceum in Solothurn.

Das Oxamid wurde bekanntlich von Dumas erhalten, indem er oxalsaures Ammoniak einer höheren Temperatur unterwarf; jedoch bereits vor ihm von Bauhof bei Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther. Seine Zusammensetzung wurde von Dumas bestimmt, welcher dieselbe $=C_2O_2N_2H_4$ fand. Das Oxamid ist daher aus dem oxalsauren Ammoniak: $C_2O_3+N_2H_6O$ entstanden, indem sich aus demselben 2 At. Wasser abschieden, von denen das eine Atom mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd verbunden war, und das andere aus der Vereinigung von 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks mit 1 At. Sauerstoff der Oxalsäure sich gebildet hat. Man nahm daher an, die Oxalsäure sey dadurch zu Kohlenoxyd oder einem isomerischen Körper, dem Oxaloxyd: C_2O_2, reducirt, und mit einem andern Körper, der nach Abzug von 2 Atomen Wasserstoff von einem Doppelatom Ammoniak übrig bleibt, welchen Körper: N_2H_4 man Amid nannte, verbunden. Diese Ansicht von Dumas wurde allgemein angenommen, man betrachtete das Oxamid als eine binäre Verbindung von Oxaloxyd mit Amid $=C_2O_2+N_2H_4$, welche beide man für organische Radicale erklärte. Welches von diesen beiden Radicalen aber als der negative Bestandtheil betrachtet werden müsse, darüber waren die Meinungen getheilt. Dumas, gestützt auf das Verhalten des Oxamids zu Wasser, wodurch es unter gewissen Verhältnissen wieder in oxalsaures Ammoniak umgewandelt werden kann, nahm an, dafs das Amid: N_2H_4 darin der

negative Bestandtheil sey, und das Oxaloxyd der positive, indem sich der Wasserstoff bei der Zersetzung des Wassers immer an dem negativen Körper abscheidet, oder sich damit verbindet. Andere behaupteten, das Oxaloxyd sey der negative Bestandtheil, indem es mit mehr Sauerstoff eine Säure, die Oxalsäure, bilde.

Gleich nach der Entdeckung des Oxamids wurden mehrere Ammoniaksalze der organischen Säuren in dieser Hinsicht untersucht; bei einigen erhielt man ähnliche Körper, wie das Oxamid, die man alle auf dieselbe Weise zusammengesetzt betrachtete, nämlich aus Amid: N_2H_4, und einer niedrigen Sauerstoffverbindung der ursprünglichen Säure. Man war von dieser Hypothese von Dumas so eingenommen, dafs man alle diese Körper, deren nähere Untersuchung gewifs über manches Wichtige in der Wissenschaft Aufschlufs gegeben hätte, nur wenig beachtete, meistens nur eine Analyse davon machte. Löwig (diese Annalen, Bd. XXXX S. 408) suchte zwar zu beweisen, dafs man das Oxamid viel einfacher als eine Cyanverbindung betrachten könne, doch wurde diese Ansicht, wahrscheinlich weil Löwig alle sogenannten Amidverbindungen als Cyanverbindungen betrachtete, wenig beachtet, und die ältere Ansicht als die richtigere angenommen; und doch wäre der einfachste Versuch hinreichend gewesen, das Haltlose dieser Ansicht zu zeigen, denn wenn man in dem Oxamid entweder das Oxaloxyd oder das Amid als negativen Bestandtheil sich denkt, so müfste, wenn man das Oxamid der Einwirkung von Chlor aussetzt, entweder das eine oder das andere durch das Chlor ersetzt, abgeschieden werden; oder da die Radicale bei solchen Einwirkungen selbst wieder eine Zersetzung erleiden, so hätte nach dieser Ansicht wenigstens eine Veränderung des Oxamids durch das Chlor stattfinden müssen, was, wenn man den Versuch anstellt, nicht der Fall ist. Auch wäre es doch wahrscheinlich gewesen, dafs man das Amid aus dem Oxamid durch irgend

eine

eine Operation auf einen andern Körper hätte übertragen können, was ebenfalls nicht gelang.

Vor einigen Jahren versuchte ich in meiner Abhandlung über die aus der Vereinigung von Cyan mit Schwefelwasserstoff entstehenden Körper (Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVIII, S. 314) eine andere Ansicht aufzustellen, welche von der von Löwig, der das Oxamid als eine Verbindung von Cyan mit 2 At. Wasser betrachtet, nur wenig abweicht. Bekanntlich entsteht aus der Vereinigung von Cyan mit Schwefelwasstoff ein rother Körper, die Schwefelurēn-Schwefelwasstoffsäure: $C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2S + H_2S$, welche sowohl in ihrer Zusammensetzung als ihren chemischen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit dem Oxamid: $C_2N_2H_4O_2$ zeigt; statt 2 At. Sauerstoff enthält erstere 2 At. Schwefel, wie sich ferner das Oxamid unter Einfluſs von Säuren und Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak zersetzt, so giebt die Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure dieselben Producte nebst Schwefelwasserstoff. Ich hielt demnach beide für ähnlich zusammengesetzt, und da der rothe Körper (Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure) offenbar nach der Formel:

$$C_2N_2H_2S + H_2S$$

zusammengesetzt ist, so betrachtete ich das Oxamid nach der Formel: $C_2N_2H_2O + H_2O$. Beide Körper enthalten nach dieser Ansicht ein und dasselbe Radical: $C_2N_2H_2$, für welches ich mit Berzelius den Namen Urēn angenommen habe; der wissenschaftliche Name für das Oxamid wäre dann: Urēnoxyd oder urēnige Säure. Diese Ansicht wurde nicht mit ihrer ganzen Schärfe ausgesprochen, indem ich es damals nicht wagen konnte, gegen eine Theorie, welche die berühmtesten Männer in der Wissenschaft zu Vertheidigern hat, aufzutreten, wenn die meinige, ob zwar wahrscheinlich, doch nicht apodiktisch bewiesen werden konnte; sie fand daher auch

wenig Anklang, ob zwar mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. Wöhler in Göttingen, zu derselben Zeit, als ich diese Untersuchung in seinem Laboratorium machte, mit einer Untersuchung über das Verhalten des mellilithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur beschäftigt, wobei er Erscheinungen fand, die ihm nicht in Uebereinstimmung mit der Amidtheorie schienen, dieselbe als nicht unwahrscheinlich betrachtete.

Seither mit andern Arbeiten beschäftigt, bin ich auf diesen Gegenstand erst in neuerer Zeit wieder zurückgekommen, indem ich bei der Untersuchung der Zersetzungsproducte der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure einige Körper fand, die gewisse Aehnlichkeit mit den Amiden zeigten.

Es war nun wichtig, wenn die oben angegebene Ansicht über die Zusammensetzung des Oxamids einiges Gewicht haben sollte, zu beweisen, dafs in demselben Wasser wirklich als solches vorhanden, und dasselbe durch andere Körper (basische Oxyde) abzuscheiden sey. Nach einigen Versuchen ist es mir gelungen, eine Verbindung des Oxamids mit Bleioxyd zu erhalten, die ich zwar nicht in reinem Zustand bekam, die aber doch bei den Analysen solche Resultate gab, dafs daraus hervorging, das Oxamid vereinige sich mit dem Bleioxyd, und es werde hierbei Wasser abgeschieden.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine warme wäfsrige Lösung von Oxamid mit einer warmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, der man Ammoniak in Ueberschufs hinzugesetzt hat, vermischt; es scheidet sich theils sogleich, theils beim Erkalten ein weifser Niederschlag ab, der aus einer Verbindung des Oxamids mit Bleioxyd, basisch oxalsaurem Bleioxyd, so wie freiem Oxamid besteht, welches letztere sich besonders beim Erkalten absetzt. Die Menge der einzelnen Gemengtheile variirt nach der Concentration und der Temperatur der Flüssigkeiten, je gröfser dieselben, desto bedeutender war

der Bleioxydgehalt, welcher von 40 bis 70 Proc. wechselte [1]). Ich habe mich nun durch Bestimmung der Menge des Bleioxyds, so wie der Oxalsäure, die in dem Niederschlag enthalten ist, überzeugt, dafs die Oxalsäure höchstens hinreicht die Hälfte des erhaltenen Bleioxyds zu sättigen, selbst wenn man annimmt, dafs sie als höchst basisches oxalsaures Bleioxyd darin enthalten sey. Ferner durch Bestimmung des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, nach Abzug des Kohlenstoffs und Sauerstoffs der Oxalsäure, fand es sich, dafs für 1 At. abgeschiedenes Wasser 2 Atome Bleioxyd aufgenommen wurden. Die Menge des in einem solchen Niederschlag enthaltenen oxalsauren Bleioxyds wurde bestimmt, indem man eine abgewogene getrocknete Menge desselben mit verdünnter Essigsäure übergofs; das Oxamid-Bleioxyd wurde dadurch vollständig zersetzt, das basisch oxalsaure Bleioxyd aber in neutrales umgewandelt. Die Masse wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, alles essigsaure Bleioxyd aus dem Rückstande ausgewaschen, derselbe getrocknet, verbrannt, und aus der Menge des erhaltenen Bleis und Bleioxyds die Menge der damit verbunden gewesenen Oxalsäure, so wie die Menge des basisch oxalsauren Bleioxyds berechnet.

Die erhaltenen Resultate sind nun nicht scharf, auch lege ich darauf kein grofses Gewicht, doch beweisen sie immerhin, dafs sich das Oxamid ähnlich verhält wie die Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure, und dafs es daher auch ähnlich zusammengesetzt sey. Ein fernerer Beweis liegt in dem Verhalten des Oxamids und der Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure gegen Säuren. Ersteres zerlegt sich nämlich unter Aufnahme der Bestandtheile von Wasser in Oxalsäure und Ammoniak; letztere giebt aufser diesen noch Schwefelwasserstoff. Es ist nun klar,

1) Bei der Siedhitze des Wassers verwandelt sich aber, wie Pelouze gefunden hat, alles in basisch oxalsaures Bleioxyd um.

dafs die Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure

$C_2N_2H_2S+H_2S$

beim Behandeln mit Säuren zuerst in das Oxamid:

$C_2N_2H_2O+H_2O$

übergehen mufs, indem für 1 At. Schwefel und 1 At. Schwefelwasserstoff 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser aufgenommen werden, und letzteres (Oxamid) dann in Oxalsäure und Ammoniak sich zerlegt. Ist daher die Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure nach der Formel: $C_2N_2H_2S+H_2S$ zusammengesetzt, so mufs man das Oxamid nach der Formel: $C_2N_2H_2O+H_2O$ betrachten. Dieses Verhalten des Oxamids und der Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure gegen verdünnte Säuren ist ganz analog dem der Cyansäure: $C_2N_2O+H_2O$ und der der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2S+H_2S$; die Cyansäure giebt nämlich, unter Aufnahme der Bestandtheile von Wasser, Kohlensäure und Ammoniak, die Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, aufser diesen beiden noch Schwefelwasserstoff, und wie sich nun die Cyansäure: $C_2N_2O+H_2O$ und das Oxamid $C_2N_2H_2O+H_2O$ nur dadurch von einander unterscheiden, dafs letzteres 2 Atome Wasserstoff mehr, oder was dasselbe ist, 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Cyansäure, so findet dasselbe auch bei ihren respectiven Zersetzungsproducten, der Kohlensäure und Oxalsäure, statt, und wenn man nun die Cyansäure nach der Formel: $C_2N_2O+H_2O$ zusammengesetzt betrachtet, so mufs man auch consequenter Weise für das Oxamid die Formel: $C_2N_2H_2O+H_2O$ annehmen.

Sehr entscheidend in dieser Hinsicht sind die Versuche von Löwig über das Verhalten des Oxamids zu Kalium; Löwig fand, dafs schon bei gelindem Erwärmen damit unter lebhafter Feuererscheinung die Bildung von Cyankalium stattfindet. Die Einwirkung ist, nach ihm, noch heftiger, als beim Erhitzen von Kalium in *Cyangas*. Löwig schliefst hieraus, dafs wenn im Oxa-

mid das Cyan nicht gewissermafsen schon gebildet vorhanden wäre, die Bildung von Cyankalium schwerlich bei so niederer Temperatur unter so bedeutender Feuererscheinung vor sich gegangen wäre. In dieser Hinsicht stimme ich ganz mit ihm überein, und halte diesen Versuch für ganz entscheidend, dafs das Oxamid nach der Formel: $C_2N_2H_2O+H_2O$, und nicht nach der Formel: $C_2O_2+N_2H_4$ zusammengesetzt ist; denn nach letzterer Formel hätte sich Kohlenoxyd-Kalium, so wie sogenanntes Kaliumamid bilden müssen, was jedoch nicht der Fall ist. Wollte man nun einwenden, dafs das Kohlenoxyd-Kalium, so wie das Kaliumamid, durch die erzeugte höhere Temperatur so auf einander einwirken, dafs das Kohlenoxyd: C_2O_2, und das Amid: N_2H_4 sich zu Cyan und Wasser vereinigen, so müfste aber eine solche Bildung schon in dem Oxamid vor sich gegangen seyn, weil man dasselbe durch Einwirkung von Wärme auf oxalsaures Ammoniak erhält; es kann also hiernach auf keinen Fall Kohlenoxyd und Amid in dem Oxamid enthalten seyn. Nach der Ansicht, dafs das Oxamid nach der Formel: $C_2N_2H_2O+H_2O$ zusammengesetzt ist, erklärt sich nun ganz leicht die Bildung von Cyankalium. Nach dieser Ansicht ist das Oxamid aus dem oxalsauren Ammoniak auf die Art entstanden, dafs sich in höherer Temperatur aller Sauerstoff der Oxalsäure mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu 3 At. Wasser vereinigte, der Stickstoff desselben mit dem Kohlenstoff der Oxalsäure Cyan bildete, welches sich mit 2 At. Wasser im Entstehungsmoment zu Oxamid verband, während das dritte Atom Wasser abgeschieden wurde. Die Bildung des Oxamids ist dann auch ganz ähnlich der der Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure, welche bekanntlich entsteht, wenn man Cyan mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Alkohol mit einander in Berührung bringt. Dafs sich in der That das Cyan in dem Moment, in dem es frei wird, mit dem Wasser verbindet,

dafür sprechen mehrere Erscheinungen, z. B. das Verhalten des feuchten Cyanquecksilbers beim Erhitzen, man erhält hierbei nur wenig Cyan, offenbar weil dasselbe in dem Moment, in dem es frei wird, sich mit dem Wasser wahrscheinlich zu Oxamid vereinigt, welches letztere in höherer Temperatur wieder mehrere Zersetzungen erleidet, Kohlensäure, Blausäure, Cyan, Ammoniak u. s. w. liefert.

Betrachtet man das Verhalten anderer Ammoniaksalze, besonders des ameisensauren Ammoniaks, in höherer Temperatur, so findet man die gröfste Aehnlichkeit mit dem des oxalsauren Ammoniaks, worauf auch bereits Löwig aufmerksam gemacht hat. Die Ameisensäure: $C_2H_2O_3+H_2O$ unterscheidet sich von der Oxalsäure: $C_2O_3+H_2O$ nur dadurch, dafs sie 2 At. Wasserstoff mehr enthält, als letztere; beim Erhitzen des ameisensauren Ammoniaks entsteht nun Blausäure und Wasser, indem wieder aller Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff der Ameisensäure Wasser bildet, und der Stickstoff desselben mit dem Formyl: C_2H_2, sich zu Blausäure: $C_2N_2H_2$, vereinigt. Da sich nun die Blausäure mit dem Wasser nicht verbindet, so wird letzteres ganz frei. Diese beiden Säuren, die Oxalsäure: $C_2O_3+H_2O$, und Ameisensäure: $C_2H_2O_3+H_2O$, die sich also in ihrer Zusammensetzung nur durch 2 At. Wasserstoff unterscheiden, liefern daher Zersetzungsproducte, die ebenfalls nur durch 2 Atome Wasserstoff verschieden sind.

Man bemerkt diese Zersetzungen organischer Säuren durch Ammoniak besonders, bei solchen Säuren, die 3 At. Sauerstoff enthalten, wahrscheinlich weil hier der Sauerstoff gerade hinreicht, um mit dem Wasserstoff von einem Doppelatom Ammoniak Wasser zu bilden. Man kann bei diesen Zersetzungen drei, manchmal auch vier verschiedene Fälle unterscheiden, die wir an dem oxal*sauren* Ammoniak näher betrachten wollen.

Es zersetzt sich nämlich:

1) Ein Atom Oxalsäure mit einem Doppelatom Ammoniak vollständig in Cyan und Wasser (nach den Beobachtungen von Döbereiner):

$$C_2O_3 + N_2H_6 = C_2N_2 + 3.H_2O.$$

2) Das Cyan verbindet sich zum Theil mit dem Wasser zu Oxamid: $C_2N_2H_2O + H_2O$.

3) Es wirken auf 2 At. Oxalsäure nur 1 Doppelatom Ammoniak ein, und es bildet sich Oxaminsäure:

$$C_4N_2H_4O_5 + H_2O.$$

$$C_4O_6 + N_2H_6 = C_4N_2H_4O_5 + H_2O.$$

4) Beobachtet man bei andern Säuren, z. B. der Mellilithsäure, dafs 3 At. derselben mit einem Doppelatom Ammoniak, so wie bei der salicyligen Säure, dafs 3 At. derselben mit 2 Doppelatomen Ammoniak sich zersetzen.

Die drei ersten Fälle lassen sich auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzoësäure, die ebenfalls eine Säure mit 3 At. Sauerstoff ist, nachweisen.

Bei der Zersetzung von 1 At. Benzoësäure mit einem Doppelatom Ammoniak bildet sich, nach den Untersuchungen von Fehling, Wasser und das Benzonitril: $C_{14}N_2H_{10}$.

$$C_{14}H_{10}O_3 + N_2H_6 = C_{14}N_2H_{10} + 3.H_2O.$$

Das Benzamid: $C_{14}N_2H_{14}O_2 = C_{14}N_2H_{12}O + H_2O$ (?) verhält sich zu dem Benzonitril: $C_{14}N_2H_{10}$, wie das Cyan: C_2N_2, zu dem Oxamid: $C_2N_2H_2O + H_2O$; man kann sich das Benzamid entstanden denken aus Benzonitril und 2 At. Wasser, wie das Oxamid aus Cyan und 2 At. Wasser. Und wie nun das Oxamid beim Erhitzen theilweise Cyan bildet, so erhält man, nach den Beobachtungen von Fehling, beim Erhitzen des Benzamids in geringer Menge das Benzonitril. Wahrscheinlich wird es auch noch gelingen, das Benzamid direct durch die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoësäure zu erhalten.

Das der Oxaminsäure entsprechende Glied ist das von Laurent erhaltene Benzimid: $C_{28}N_2H_{22}O_4$, das man sich aus der Einwirkung von einem Doppelatom Ammoniak auf 2 At. Benzoësäure gebildet denken kann.

$$C_{28}H_{20}O_6 + N_2H_6 = C_{28}N_2H_{22}O_4 + 2.H_2O.$$

Das Benzimid verwandelt sich unter Aufnahme der Bestandtheile von Wasser in saures benzoësaures Ammoniak, wie die Oxaminsäure in saures oxalsaures Ammoniak.

Bei andern Säuren mit 3 At. Sauerstoff sind bis jetzt blofs zwei Glieder bekannt. So erhielt Wöhler beim Erhitzen des mellilithsauren Ammoniaks das der Oxaminsäure und dem Benzimid entsprechende Glied: $C_8N_2H_2O_4$, dem er den Namen Paramid gegeben hat, und das aus der Zersetzung von 2 At. Mellilithsäure mit einem Doppelatom Ammoniak entstanden ist.

$$C_8O_6 + N_2H_6 = C_8N_2H_2O_4 + 2.H_2O.$$

Dieses Paramid giebt, unter Aufnahme von Wasser, saures mellilithsaures Ammoniak.

Wöhler erhielt noch einen andern Körper, die Euchronsäure: $C_{12}N_2O_6 + 2H_2O$, die aus der Zersetzung von 3 At. Mellilithsäure mit einem Doppelatom Ammoniak sich gebildet hat.

$$C_{12}O_9 + N_2H_6 = C_{12}N_2O_6 + 2.H_2O + H_2O.$$

Das dem Cyan und Benzonitril entsprechende Glied: C_4N_2, fehlt noch, eben so das dem Oxamid und Benzamid correspondirende: $C_4N_2H_2O + H_2O$, ersteres findet sich wahrscheinlich unter den Zersetzungsproducten des Paramids und der Euchronsäure in höherer Temperatur.

Bei der Bernsteinsäure: $C_4H_4O_3 + H_2O$, kennt man zwei Glieder, das Succinamid: $C_4N_2H_8O_2 = C_4N_2H_6O + H_2O$ (?), das dem Oxamid und dem Benzamid entspricht, und welches sich unter Aufnahme von Wasser in neutrales bernsteinsaures Ammoniak verwandelt; ferner das sogenannte Bisuccinamid oder Succinimid:

$C_8 N_2 H_{10} O_4$,

das der Oxaminsäure, dem Benzimid und Paramid entspricht, und unter Aufnahme von Wasser saures bernsteinsaures Ammoniak liefert.

Das Succinamid: $C_4 N_2 H_6 O + H_2 O$, ist bei der Einwirkung von einem Doppelatom Ammoniak auf 1 Atom Bernsteinsäure entstanden.

$$C_4 H_4 O_3 + N_2 H_6 = (C_4 N_2 H_6 O + H_2 O) + H_2 O.$$

Das Bisuccinamid: $C_8 N_2 H_{10} O_4$, durch Zersetzung von einem Doppelatom Ammoniak auf 2 At. Bernsteinsäure.

$$C_8 H_8 O_6 + N_2 H_6 = C_8 N_2 H_{10} O_4 + 2 . H_2 O.$$

Hier fehlt noch das dem Cyan und Benzonitril entsprechende Glied: $C_4 N_2 H_4$, so wie das der Euchronsäure entsprechende.

Man hat über die so eben betrachteten, in ein und dieselbe Gruppe gehörenden Körper die verschiedenartigsten Ansichten aufgestellt; so z. B. diejenigen, die unter Aufnahme von Wasser ein saures Ammoniaksalz liefern, als Oxaminsäure, Benzimid, Paramid, Bisuccinamid, theils als gepaarte Säuren, theils als Amidverbindungen betrachtet, theils darin eine neue Stickstoff-Wasserstoffverbindung, das Imid: $N_2 H_2$, angenommen, und doch gehören alle diese Körper ihrem Verhalten nach nur in eine einzige Gruppe, und können auch nur nach einer einzigen Ansicht betrachtet werden. Mir scheint die richtigste Ansicht: diese Körper theils als wasserfreie, theils als wasserhaltige Sauerstoffverbindungen ternärer stickstoffhaltiger Radicale zu betrachten, ähnlich wie andere Sauerstoff und Stickstoff enthaltende organische Körper. Ueber die in die erste Gruppe gehörenden sauerstofffreien Körper, als Cyan, Blausäure, Benzonitril, läfst sich *a priori* nichts sagen, es können dieses theils eigene Radicale, theils Wasserstoffverbindungen derselben seyn. Die in diesen Körpern angenommenen hypothetischen Stickstoff-Wasserstoffverbindungen: $N_2 H_4$ (Amid) und $N_2 H_2$ (Imid), fallen dann weg.

Man hat bis jetzt behauptet, diese sogenannten Amid- und Imid-Verbindungen unterschieden sich sowohl ihrem Verhalten als ihrer Bildung nach von andern stickstoffhaltigen organischen Körpern. Bei genauer Betrachtung jedoch wird man keinen Unterschied finden; denn die als charakteristisch aufgestellte Eigenschaft derselben, sich unter Einfluſs von Säuren und Alkalien unter Aufnahme der Bestandtheile von Wasser in Ammoniak und eine Säure zu verwandeln, finden wir auch bei andern stickstoffhaltigen Körpern, die man bis jetzt nicht als Amide betrachtet hat, z. B. dem Amygdalin, dem Asparagin u. s. w.; einige zwar zerlegen sich erst in so hoher Temperatur, daſs dadurch die Säure selbst wieder eine Zersetzung erleidet, andere dagegen, z. B. die Cyansäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man wird hier im Allgemeinen keine Gränzen finden, und es ist daher kein Grund vorhanden, einige Körper, die bei der Siedhitze des Wassers diese Zersetzung erleiden, auf eine von der gewöhnlichen abweichende Art zusammengesetzt zu betrachten. Was ferner die Bildung dieser sogenannten Amide aus der Einwirkung von Ammoniak auf Säuren betrifft, so ist diese von der Entstehung anderer in der Natur gebildeter stickstoffhaltiger Körper auch nicht verschieden, indem es so gut als ausgemacht ist, daſs alle organischen stickstoffhaltigen Körper durch Einwirkung von Ammoniak auf stickstofffreie entstanden sind. Will man daher consequent seyn, so muſs man entweder alle stickstoffhaltigen Körper, Cyan, Blausäure, Cyansäure, Amygdalin u. s. w., welche sich ja eben so verhalten, wie die sogenannten Amide, ebenfalls als Amide oder Imide betrachten, selbst wenn sie, wie das Cyan, keinen Wasserstoff enthalten, oder man muſs sie alle auf die gewöhnliche Weise betrachten.

Unter den Zersetzungsproducten der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure findet sich ein Körper, das Poliën: $C_6N_{12}H_{12}$, welches sich ähnlich verhält wie die

sogenannten Amide, sich nämlich beim Behandeln von Säuren und Alkalien unter Aufnahme der Bestandtheile von Wasser in Ammoniak und Cyansäure oder Cyanursäure umwandelt. Man hätte dasselbe darnach als ein Amid vom Cyan betrachten können. Es geht jedoch aus seinem Atomgewicht, seiner Entstehung, so wie seinem chemischen Verhalten, hervor, dafs diese Ansicht nicht richtig ist; es verhält sich nämlich wie eine Basis. Nach der Amidtheorie bestände dieser Körper aus zwei negativen Radicalen, dem Cyan und dem Amid; aber aus der Vereinigung zweier negativer Körper kann kein neuer dritter entstehen, der sich positiv verhält.

Man wird nun aber fragen, wie sollen die sogenannten Amidverbindungen der Metalle, z. B. das Kaliumamid: KN_2H_4, betrachtet werden? Wenn nun auch kein Zweifel obwaltet über die relative Anzahl der Atome in diesem Körper, so läfst sich doch über die rationelle Zusammensetzung desselben jetzt noch nichts bestimmtes sagen, weil derselbe, so wie die ihm ähnlichen, noch zu wenig untersucht sind. Bis jetzt betrachtet man denselben als eine binäre Verbindung von Kalium und Amid; doch diefs ist blofs eine Ansicht, die sich auf keine Thatsache stützt. Man kann diesen Körper auch auf andere Art betrachten, z. B. ganz einfach als Ammoniak, worin die 2 At. Wasserstoff (1 Aequivalent) durch 1 At. Kalium (1 Aequivalent) ersetzt ist. So ganz irrig könnte auch die Ansicht nicht seyn, diesen Körper für ein eigenes ternäres basisches Radical zu halten; es liefse sich hiernach der Körper, den man als eine Doppelverbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid, nach der Formel: $HgCl_2 + HgN_2H_4$, betrachtet, als eine Chlorverbindung eines eigenen Radicals: $Hg_2N_2H_4$, ansehen; seine Formel wäre alsdann: $(Hg_2N_2H_4)Cl_2$. Man wird mir hier entgegnen, solche Radicale, worin ein Metall die Stelle des Kohlenstoffs einnimmt, sind nicht bekannt. Es ist diefs wahr, man hat sich aber auch noch keine

Mühe gegeben, solche nur aufzufinden. Ich sehe keinen Grund ein, warum diese nicht auch existiren können, warum der Kohlenstoff allein die Eigenschaft besitzen soll, mit Stickstoff und Wasserstoff ternäre Radicale zu bilden.

V. *Zweite Fortsetzung der Untersuchungen über Allanit, Gadolinit und damit verwandte Mineralien* [1]*); von Th. Scheerer in Christiania.*

1) Orthit von Hitteröe.

Durch die von H. Rose in das 1. Heft des LIX. Bandes dieser Annalen eingerückten Bemerkungen [2]), so weit dieselben den Orthit von Hitteröe betreffen, habe ich mich veranlafst gefunden, meine Untersuchung des genannten Minerals zu wiederholen. H. Rose erhielt bei seiner Untersuchung einer gröfseren Quantität dieses Orthits Resultate, welche zum Theil mit den meinigen nur ungefähr übereinstimmen, zum Theil aber auch bedeutend von denselben abweichen. Als eine ungefähre Uebereinstimmung könnte man es allenfalls gelten lassen, dafs H. Rose ein spec. Gew. von 3,456 fand, während es früher von mir zu 3,50 angegeben wurde; und ferner, dafs ersterer das spec. Gew. des geglühten Orthits zu 3,505 bestimmte, während ich 3,60 erhielt. Die Wasserverluste, welche das Mineral in beiden Fällen beim Glühen erlitt, waren nämlich ziemlich verschieden, in dem einen =2,53, in dem anderen =2,46 bis 3,90 Pro-

1) Die erste Abhandlung dieser Art befindet sich in Bd. LI (S. 407 und 465), und die zweite in Bd. LVI (S. 465) d. Ann.

2) *Einige* Bemerkungen über die Yttererde; von H. Rose.

cent; welcher Umstand möglicherweise eine verschiedenartige Beschaffenheit beider Mineralsubstanzen, sowohl vor als nach dem Glühen, bewirkt haben könnte. Weit wesentlicher aber, als beide diese Differenzen, mufs es erscheinen, dafs H. Rose in dem aus dem Orthite abgeschiedenen Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd, durch Extraction mittelst kohlensauren Ammoniaks, eine beträchtliche Menge Beryllerde erhielt, von welcher Substanz ich keine Spur gefunden hatte.

Wie ich bereits bei der Beschreibung der Fundstätten dieses Minerals [1]) angeführt habe, befindet sich der Orthit auf Hitteröe an mehr als zehn verschiedenen Orten, und zwar theils in Begleitung von Gadolinit, theils aber auch, und diefs am häufigsten, gänzlich ohne den letzteren. Dafs die an diesen verschiedenen Punkten der Insel gefundenen Orthite nicht nothwendig alle genau dieselbe Zusammensetzung zu haben brauchen, bedarf kaum einer Erinnerung. Indem es sich also darum handelte, den Grund der Abweichungen zwischen den von H. Rose und von mir erhaltenen Resultaten ausfindig zu machen, kam es weniger darauf an, die Untersuchung genau des nämlichen früher von mir analysirten Orthits zu wiederholen, als vielmehr die Orthite von anderen Fundstätten auf Hitteröe einer näheren Prüfung zu unterwerfen, in der Hoffnung, solche Abarten dieses Minerals darunter aufzufinden, deren Eigenschaften mit denen des von H. Rose untersuchten Orthits Uebereinstimmung zeigten. Da ich jedoch zufälligerweise noch eine kleine Quantität desselben Mineralstückes besafs, welches mir das Material zu meiner früheren Analyse geliefert hatte, so wendete ich dieselbe wenigstens dazu an, die Ermittlung seines spec. Gewichts, vor und nach dem Glühen, und seines Wassergehaltes zu wiederholen. Die hierbei erhaltenen Resultate standen mit meinen frü-

1) Diese Annalen, Bd. LVI S. 488.

heren in sehr genügender Uebereinstimmung, wichen also in gleichem Maafse von denen H. Rose's ab.

Unter einer bedeutenden, aus mehr als hundert kleineren Exemplaren bestehenden Anzahl zusammengeworfener Orthitbruchstücke, welche von mir an den verschiedenen Fundstätten auf Hitteröe gesammelt worden waren, wählte ich neun der reinsten aus, und bestimmte das spec. Gewicht eines jeden derselben. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der verschiedenen, nach ihrer Gröfse geordneten Werthe, die sich hierbei ergaben. Die Temperatur schwankte während der Wägungen zwischen 15° und 16° R.

Orthit.	Absolutes Gewicht in der Luft.	Absolutes Gewicht unter Wasser.	Daraus folgendes spec. Gewicht.
No. 1	4,968	3,547	3,496
- 2	6,082	4,337	3,485
- 3	4,770	3,399	3,479
- 4	5,265	3,748	3,470
- 5	6,1215	4,348	3,452
- 6	3,903	2,767	3,436
- 7	4,860	3,444	3,432
- 8	4,564	3,234	3,432
- 9	2,661	1,872	3,373

Ferner ermittelte ich den Wassergehalt einiger dieser Orthite und die Veränderung, welche das spec. Gewicht derselben beim Glühen erleidet. Hiervon erhält man durch folgende Zusammenstellung eine Uebersicht:

Orthit.	Wassergehalt.	Specifisches Gewicht vor dem Glühen.	Specifisches Gewicht nach dem Glühen.	Volumveränderung.
No. 1	2,563	3,496	3,597	100 : 97,19
dito	—	—	3,593	100 : 97,21
dito	—	—	3,593	100 : 97,21
No. 2	2,958	3,485	3,617	100 : 96,35
- 4	2,851	3,470	3,523	100 : 98,49
- 5	3,277	3,452	3,580	100 : 96,42
- 7	3,119	3,432	3,507	100 : 97,86

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich in Kürze: 1) Die untersuchten Orthite besitzen einen zwischen den Gränzen 2,563 und 3,277 schwankenden Wassergehalt. 2) Das spec. Gewicht derselben variirt zwischen 3,373 und 3,50. 3) Nach dem Glühen vermindert sich ihr Volumen um 1,51 bis 3,65 Proc. — Durch diese Daten erklären sich die Abweichungen, welche zwischen den von H. Rose und von mir gefundenen Wassergehalten und specifischen Gewichten des Orthits stattfinden, auf das Genügendste.

Die eben dargethanen verschiedenen äufseren Eigenschaften dieser Orthite schienen mir darauf hinzudeuten, dafs mit denselben vielleicht auch eine verschiedenartige chemische Constitution im Zusammenhange stehe, und ich glaubte diesen fraglichen Punkt durch die analytische Untersuchung zweier Orthite, von denen der eine das gröfste, der andere das kleinste der gefundenen specifischen Gewichte besafs, am schnellsten auf's Reine zu bringen. Von dem Gange der von mir zunächst vorgenommenen Analyse eines Orthits der ersten Art führe ich hier nur denjenigen Theil an, welcher sich auf die beabsichtigte Auffindung und Bestimmung der Beryllerde bezieht, da diesem Punkte eine ganz besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde. — Der hauptsächlich aus Eisenoxyd, Thonerde und etwas Manganoxyd bestehende Niederschlag, von dem bereits Cer, Lanthan und Didym auf bekannte Weise getrennt worden waren, und welcher die Beryllerde, im Falle ihres Vorhandenseyns, enthalten mufste, wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht; die hierdurch erhaltene thonerdehaltige Lösung, nach Uebersättigung mittelst Salzsäure und etwa zwölfstündigem Erwärmen der sauren Flüssigkeit (zur Austreibung aller vorhandenen Kohlensäure), mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt, der Niederschlag filtrirt, in Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einem grofsen Ueberschufs einer concentrirten Solution von kohlensaurem Ammo-

niak, während einer Zeit von mehr als 24 Stunden, bei Anwendung einer gelinden Wärme in einer lose verschlossenen Flasche behandelt. Darauf wurde der schleimige, aus Thonerde bestehende Bodensatz von der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, letztere mit Salzsäure übersättigt, bis zum Entweichen aller Kohlensäure gekocht, und nach dem Erkalten mit kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt. Hierdurch entstand, nach mehr als 48stündigem Stehen in einem verschlossenen Glase, keine Spur eines bemerkbaren Niederschlags. Die Auffindung der Beryllerde in der durch *Kochen* mit kaustischer Kalilauge extrahirten Thonerde, hatte jedoch schon *a priori* wenig Wahrscheinlichkeit, und dafs in der That keine Spur darin gefunden wurde, bewies noch keinesweges ihr Nichtvorhandenseyn in dem, bei der Extraction durch Kalilauge gebliebenem, Eisen- und Manganoxyd haltendem Rückstande. Dieser wurde daher jetzt näher geprüft.

Die wenig verdünnte Solution dieses Rückstandes in Salzsäure wurde tropfenweis in eine sehr beträchtliche Quantität concentrirten, wäfsrigen kohlensauren Ammoniaks gegossen, wodurch eine vollkommen klare, bräunlichrothe Auflösung entstand, die, selbst nach mehrstündigem Stehen, keine Neigung zu einer bemerkbaren Trübung zeigte. Nachdem Ammonium-Sulfhydrat im Uebermaafs hinzugefügt worden war, und sich der dadurch entstandene schwarze Niederschlag so weit gesenkt hatte, dafs die über demselben befindliche Flüssigkeit als klar und, vom Ueberschusse des Ammonium-Sulfhydrats, gelb gefärbt erkannt werden konnte, wurde dieser Niederschlag abfiltrirt, die gelbe, klare Flüssigkeit mit Salzsäure stark übersättigt und mehrere Tage lang an einem erwärmten Orte stehen gelassen, bis alle Kohlensäure entwichen und aller ausgeschiedene Schwefel zu Boden gefallen war. Letzterer hinterliefs nach dem Filtriren und Verbrennen keinen Rückstand. Die durchgelaufene kla-

klare Solution wurde mit Ammoniak übersättigt; es entstand hierdurch nur eine unbedeutende Trübung, welche sich, nach längerem Erwärmen der Flüssigkeit, als ein geringer flockiger Niederschlag ausschied, der zuerst schmutzig weifs war, nach einiger Zeit aber, besonders auf dem Filtrum, eine dunklere bräunliche Farbe annahm. Derselbe wurde auf dem Filtrum mit Salzsäure übergossen und die Lösung mit einem bedeutenden Ueberschufs kalter Kalilauge versetzt, wodurch sich ein dem ersteren völlig ähnlicher Niederschlag wieder ausschied. Nachdem dieser etwa 12 Stunden mit der Kalilauge in einem verschlossenen Gefäfse in Berührung geblieben war, wurde er abfiltrirt und näher untersucht. Ich werde später auf die Beschaffenheit dieses Niederschlags, den ich mit *N* bezeichnen will, zurückkommen, und will hier nur anführen, dafs er aus anderen Substanzen als Beryllerde bestand. Die von dem Niederschlage *N* abfiltrirte alkalische Flüssigkeit gab, durch Uebersättigung mittelst Salzsäure und Versetzung mit überschüssigem Ammoniak, eine so geringe Trübung, dafs sie nach ihrem Ausscheiden und Filtriren das Gewicht der Asche des angewendeten kleinen Filtrums um noch nicht ganz 0,0015 Grm. vermehrte. Die Menge des zur Analyse angewendeten Orthits betrug 2,214 Grm. *Enthält also der von mir untersuchte Orthit Beryllerde, so übersteigt die aus diesem Minerale, durch Anwendung der gebräuchlichen Reagentien, abscheidbare Quantität derselben wohl kaum* 0,07 *Procent.* Ob dieser, in so geringer Menge abgeschiedene Stoff wirklich Beryllerde war, liefs sich natürlicherweise nicht auf's Reine bringen, und dürfte auch kaum von Interesse seyn.

Die Analyse des Orthits von 3,373 spec. Gew. hatte Hr. Cand. mineralogiae Münster die Güte, unter meiner Leitung, im metallurgischen Laboratorium hiesiger Universität auf eine der eben beschriebenen ganz ähnliche Weise auszuführen; derselbe erhielt ebenfalls ei-

nen Niederschlag *N*, aber durchaus keine wägbare Spur von Beryllerde. Zugleich war es Hr. Münster, welcher den Wassergehalt und die specifischen Gewichte der Orthite No. 2 und No. 4 ermittelte.

Was die übrigen Bestandtheile der beiden Orthite betrifft, so bestimmte ich bei meiner Analyse Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul und Manganoxydul, Kalkerde, Ceroxydul und Yttererde, aber nicht die geringen Mengen von Talkerde und Alkali, da es mir hauptsächlich nur auf die Auffindung der Beryllerde und, nächst dem, auf die genaue Ermittlung des Yttererdegehalts ankam. Hr. Münster bestimmte dagegen die sämmtlichen Bestandtheile des von ihm analysirten Minerals. Folgende Uebersicht enthält die von uns erhaltenen Resultate, und zugleich, zur Vergleichung, die bei meiner früheren Analyse gefundene Zusammensetzung des Orthits von Hitterö:

	Meine frühere Analyse.	Meine spätere Analyse.	Hrn. Münster's Analyse.
Kieselerde	32,77	32,70	33,81
Thonerde	14,32	14,09	13,04
Eisenoxydul	14,76	15,31	15,65
Manganoxydul	1,12		
Ceroxydul	20,01	20,28	20,50
Yttererde	0,35	0,81	1,45
Kalkerde	11,18	11,07	9,42
Talkerde	0,50	[0,50]	0,38
Kali	0,76	[0,76]	0,67
Wasser	2,51	2,56	3,38
	98,28	98,08	98,30
Spec. Gew. v. d. Glühen	3,50	3,496	3,373
Spec. Gew. n. d. Glühen	3,60	3,594	nicht ermittelt.

Indem ich weder Talkerde noch Alkali bestimmte, *also die* ammoniakalische Flüssigkeit, in welcher sich diese

Stoffe befanden, nicht eindampfte, so gingen mir geringe Mengen von Kieselerde, Thonerde und Kalkerde verloren, welche sich in dieser Flüssigkeit befinden mufsten. Hierdurch fällt also der Verlust bei meiner Analyse etwas bedeutender aus, als sonst der Fall gewesen wäre. Die abgeschiedene Yttererde hielt eine Spur Cer und zugleich eine geringe Menge einer andern Erde, von der beim Niederschlage *N* die Rede seyn wird.

Die Ermittlung der chemischen Beschaffenheit des Niederschlags *N* hatte, wegen der geringen, nur etwa 0,012 Grm. betragenden Menge desselben, einige Schwierigkeiten; sie geschah inzwischen auf folgende Art. Die feingeriebene Substanz wurde mit Salzsäure erhitzt, wodurch ihre Farbe bald lichter wurde, ohne dafs aber eine vollständige Lösung erfolgte. Nur einigermafsen wurde eine solche durch lange fortgesetztes Digeriren mit erhitzter Salzsäure erreicht. Die erhaltene sehr saure Solution gab mit einem Stücke hineingestellten neutralen schwefelsauren Kalis nach 12 Stunden einen höchst unbedeutenden, aber doch unter der Loupe als krystallinisch körnig erkennbaren Niederschlag. Die klare Solution wurde von letzterem durch Filtriren getrennt, und darauf mit Ammoniak gefällt. Der auf einem Filtrum gesammelte bräunliche Niederschlag wurde sogleich auf diesem in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, und die durchgelaufene klare Solution an einem wenig erwärmten Orte bis zur Trocknifs und Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft. Hierdurch wurden in der zurückbleibenden gelblich gefärbten Salzmasse haarförmige, dicht an den Boden des Glases anliegende, büschelförmig geordnete Krystalle erhalten. Nachdem die ganze Salzmasse in einigen Tropfen Wasser gelöst worden war, und abermals mit einem Stückchen schwefelsauren Kalis behandelt wurde, entstand *augenblicklich* eine starke, aber *nicht krystallinische* Trübung. Die Flüssigkeit sammt dieser Trübung wurde nun mit einem Ueberschufs verdünn-

ter Kalilauge versetzt, gekocht, darauf der Niederschlag filtrirt und vor dem Löthrohre untersucht. Er gab hierbei folgende Reactionen: 1) Mit *Borax*, *a*) *oxydirend;* die heifse Perle ist gelb, die kalte farblos, wird durch Flattern emailleartig. *b*) *Reducirend*; heifs gelb, kalt gelbbraun; kann ebenfalls emailleartig geflattert werden. 2) Mit *Phosphorsalz*, *a*) *oxydirend;* heifs ist die Perle gelblich, kalt farblos. *b*) *Reducirend*; schwach amethystfarben nach der Abkühlung; durch Flattern emailleartig. Das kleine Filtrum, auf welchem der Niederschlag *N* gesammelt worden war, enthielt noch eine sehr geringe Quantität des letzteren, welche sich nicht vom Papiere hatte trennen lassen. Diese Spur des Niederschlags wurde mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet, wodurch sogleich eine gelbe, sich in die Poren des Papiers ziehende Lösung entstand. Als diefs Papier darauf mit ein Paar Tropfen Ammonium-Sulfhydrat befeuchtet wurde, nahm es, an allen den Stellen, wo es von jener Lösung gelb gefärbt war, sogleich eine schwarze Färbung an. — Aus dem beschriebenen Verhalten des Niederschlags *N* ergiebt sich, dafs derselbe hauptsächlich aus Zirkonerde, aufserdem aber aus etwas Titansäure, Eisenoxyd, Ceroxyd und vielleicht aus einer Spur von Manganoxyd bestand. Die Gegenwart geringer Spuren von Kieselerde und Thonerde konnte nicht erwiesen werden, ist aber zu vermuthen. Jene 0,07 Procent eines Stoffes, der möglicherweise Beryllerde seyn konnte, sind vielleicht nichts als Thonerde gewesen. Zirkonerde und Titansäure dürften jedoch kaum zu den wesentlichen Bestandtheilen des Orthits von Hitteröe gehören, sondern ihr Vorhandenseyn in den von mir und Hrn. Münster untersuchten Mineralstücken rührt ohne Zweifel von fremden Beimengungen her [1]).

1) Diese fremden Beimengungen können wirklich nachgewiesen werden. In den, an interessanten Mineralkörpern so reichen gangartigen Granitbildungen auf Hitteröe kommen unter anderen auch zwei

Dafs H. Rose in dem von ihm untersuchten Orthite von Hitteröe Beryllerde fand, kann, nach den mitgetheilten Untersuchungen, nur entweder darin begründet seyn, dafs dennoch auf jener Insel ein beryllerdehaltiger Orthit vorkommt, der mir zufälligerweise bei meiner Analyse nicht in die Hand kam, oder darin, dafs H. Rose einen durch etwas eingemengten Gadolinit verunreinigten Orthit untersuchte. — Wie ich mich später überzeugte, rühren die verschiedenen specifischen Gewichte und Wassergehalte dieses Orthits hauptsächlich nur von einem verschiedenen Grade der Verwitterung desselben her. Das spec. Gewicht der frischesten Stücke dürfte, wie früher angegeben, zu 3,50, und ihre Volumveränderung nach dem Glühen zwischen 0,96 und 0,97 anzunehmen seyn.

2) Die Krystallform des Orthits, Allanits, Cerins und Gadolinits.

Orthit, Allanit und Cerin besitzen, wie ich bereits früher erwiesen habe [1]), eine Zusammensetzung, welche nach demselben stöchiometrischen Formelschema, nämlich:

$$2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + 3\dot{R}^3\ddot{S}i,$$

geordnet werden kann, in welchem Schema 1) beim *Orthit* $\ddot{\dot{R}} = \ddot{Al}$; $\dot{R}$ hauptsächlich $= \dot{F}e$, $\dot{C}a$, $\dot{C}e$ und $\dot{Y}$; 2) beim *Allanit* $\ddot{\dot{R}}$ ebenfalls $= \ddot{Al}$, $\dot{R}$ aber $= \dot{F}e$, $\dot{C}a$ und $\dot{C}e$ *ohne* $\dot{Y}$; und 3) beim *Cerin* $\ddot{\dot{R}} = \ddot{Al}$ und $\ddot{Fe}$,

Mineralien vor, die besonders den Orthit zu begleiten pflegen, und mitunter in dessen Masse eingewachsen sind. Beide Mineralien, von denen das eine dem Polymignit verwandt ist, und das andere, hinsichtlich seiner Krystallform, der phosphorsauren Yttererde gleicht enthalten Zirkonerde, und das erstere derselben ist zugleich titansäurehaltig. Die nähere Beschreibung dieser zwei neuen Mineralspecies, welche ich Polykras und Malakon genannt habe, gedenke ich baldigst in diesen Annalen mitzutheilen.

1) Diese Annalen, Bd. LI S. 477.

$\dot{R}=\dot{F}e$, $\dot{C}a$ und $\dot{C}e$ gesetzt werden mufs. Da also die Verschiedenheit dieser Mineralien nur in dem Auftreten von isomorphen Bestandtheilen begründet ist, so läfst sich mit Grund erwarten, dafs sie alle, wenn auch nicht vollkommen gleiche, doch einander sehr ähnliche Krystallformen besitzen werden, die sämmtlich zu demselben Systeme gehören, aber möglicherweise mit etwas verschiedenen Winkeln auftreten.

1) *Orthit.* Ueber die Krystallform dieses Minerals konnten bisher nur unvollkommene Beobachtungen gemacht werden, da es zu Finbo und an einigen anderen Orten in Schweden, woselbst sich bis vor Kurzem die ausgezeichnetsten Stücke desselben fanden, nie in Krystallen von scharfer Ausbildung, sondern meist nur in strahlenförmigen Massen vorkam, die mitunter aber eine Länge von $1\frac{1}{2}$ Fufs, bei einer Dicke von etwa 1 Linie, erreicht haben sollen. Zuweilen, jedoch nur selten, sind auch unvollkommen ausgebildete rhombische Säulen vorgekommen. Breithaupt [1]) bestimmte hiernach die Primärform des Orthits als eine flache Rhombenpyramide. — Durch das Vorkommen des Orthits auf Hitteröe bin ich in den Stand gesetzt diese wenigen Daten durch einen kleinen Beitrag zu vermehren. Der Orthit findet sich hierselbst zum Theil in unförmlichen Massen, zum Theil in den für diese Mineralspecies so charakteristischen Strahlen, zum Theil aber auch in Krystallen, welche eine Länge von einigen Zollen, bei einer Breite von mehr als 1 Zoll und einer Dicke von etwa $\frac{1}{3}$ Zoll, erreichen. Auch jene strahlenförmigen Massen bestehen aus Krystallen, deren Dicke, im Verhältnifs zu ihren anderen Dimensionen, nur sehr gering ausfiel. Trotz aller angewendeten Sorgfalt ist es mir nicht gelungen einen Orthitkrystall unbeschädigt aus seiner Matrix herauszulösen; schon bei dem nothwendigen Sprengen des Gesteins gingen fast alle Krystalle in Stücke. Unter den

1) v. Leonhardt's Handbuch der Oryktognosie, 2 Aufl. S. 210.

erhaltenen Bruckstücken befinden sich jedoch einige mit so scharf ausgebildeten Flächen, dafs eine Winkelmessung mittelst des Anlegegoniometers sehr gut ausführbar wurde; nie gelang es mir jedoch deutliche Zuspitzungsflächen an diesen Krystallbruchstücken aufzufinden. Letztere scheinen nur auf eine unvollkommene Weise ausgebildet zu seyn, wie dieſs bei mehreren, in langen Prismen krystallisirenden Mineralien der Fall ist. Der horizontale Durchschnitt eines senkrecht gestellten prismatischen Orthitkrystalls stellt sich nicht immer ganz auf die nämliche Weise dar. (Siehe Fig. 14 und 15 Taf. IV.)

Der stumpfe Winkel ϱ, Fig. 14, wurde durch 10, an eben so vielen Krystallstücken ausgeführten Messungen gefunden:

1 mal	$=113°$	
2 -	$=113\frac{1}{2}$	
2 -	$=114\frac{1}{2}$	im Mittel $=114°\,36'$.
3 -	$=115$	
2 -	$=116$	

Dieser Winkel ist aber, wie man aus der Beschaffenheit des basischen Schnittes ersieht, die Neigung der Abstumpfungsfläche h' der scharfen Seitenkante des Prismas gegen die eine Säulenfläche M; folglich beträgt der spitze Neigungswinkel beider Säulenflächen $114°\,36' - (180° - 114°\,36') = 49°\,12'$. Die Krystallform dieses Orthits kann also als eine rhombische Säule mit Winkeln von $130°\,48'$ und $49°\,12'$ betrachtet werden, deren spitze und stumpfe Seitenkanten durch die Flächenpaare $\infty \ddot{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$ abgestumpft erscheinen. Sehr wahrscheinlich ist es jedoch, dafs der Winkel $M : M$ etwas kleiner ist, als $130°\,48'$. Gerade an dem am schärfsten ausgebildeten Krystallbruchstücke, welches ich besitze, wurde nämlich $h' : M$ constant $=116°$, und zwar eher $\frac{1}{2}$ Minute darüber als darunter gefunden; woraus sich für das rhombische Prisma Winkel von $128°$ und $52°$ ergeben, die

ich für genauer halte, als die vorhin angegebenen. — Häufiger, als die eben beschriebene Form, kommt die in Fig. 15 Taf. IV vor, welche sich jedoch von der vorigen nicht wesentlich, sondern nur dadurch unterscheidet, dafs das Flächenpaar $\infty \bar{P} \infty$ und die eine M Fläche verdrängt sind.

2) *Allanit.* Der erste Untersucher des grönländischen Allanits, Thomas Thomson, beobachtete [1]) unter den Krystallen dieses Minerals 1) ein schiefwinkliges Prisma von 117°; 2) ein sechsseitiges Prisma mit zwei Winkeln von 90° und vier Winkeln von 135°, zugespitzt durch eine vierflächige Pyramide, anscheinend (so weit sich dieſs aus der Beschreibung entnehmen läſst) horizontale Combinationskanten mit denjenigen vier Flächen bildend, welche sich paarweise unter rechten Winkeln schneiden; 3) ein Prisma von 117° mit starker Abstumpfung der spitzen Seitenkanten (*with the acute angle of* 63° *replaced by one plane*) [2]). — Haidinger [3]), welcher die Krystalle des Allanits später untersuchte, giebt unregelmäſsig sechsseitge Säulen mit Winkeln von 116°, 115° und 129° an. — Alle diese Angaben deuten mehr oder weniger darauf hin, dafs der grönländische Allanit und der Orthit von Hitteröe gleiche Krystallform besitzen. Thomson's schiefwinklige Prismen von 117° entsprechen der Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty$, mit Verdrängung des einen M Flächenpaares, wie dieſs in Fig. 15 Taf. IV dargestellt ist; und Haidinger's Messungen stimmen ziemlich genau mit den Winkeln dersel-

1) *Transactions of the royal Society of Edinburgh, Vol. VI p.* 372.

2) Die Zuspitzung dieser Prismen beschreibt Thomson mit folgenden Worten: „... *terminated by an acumination, having three principal facettes set on the larger lateral planes, with which the centre* (*of*) *one measures* 125° *and* 59°."

3) v. Leonhardt's Oryktognosie, 2te Auflage, S. 482.

ben Combination, aber ohne Verdrängung jenes Flächenpaares, überein, wie dieſs Fig. 16 Taf. IV anschaulich macht.

Thomson's zweite Beobachtung würde einer Combination $\propto \breve{P}\frac{1}{2}.\infty\breve{P}\infty.\infty\breve{P}\infty$ entsprechen, denn

$$\frac{tg(135^\circ - 90^\circ)}{tg(154^\circ - 90^\circ)} = 0{,}488,$$

und die Zuspitzung kann $\breve{P}\infty.\breve{P}\infty$ gewesen seyn. Möglicherweise kann aber hier auch, aus Mangel an genau meſsbaren Individuen, eine Verwechslung mit

$$\infty P.\infty\breve{P}\infty.\infty\breve{P}\infty,$$

bei Verdrängung des einen *M* Flächenpaares, stattgefunden haben. Eine Combination der letzten Art zeigt Fig. 17 Taf. IV.

Was endlich Thomson's dritte Angabe betrifft, so möchte hier wohl unter dem Ausdrucke: »*with the acute angle replaced by one plane,*« nicht eine gegen beide Seitenflächen *gleich* geneigte Abstumpfungsfläche verstanden seyn, sondern diese Combination ist möglicherweise keine andere gewesen, als $\infty P.\infty\breve{P}\infty$, Fig. 16 Taf. IV. Dieſs wird um so wahrscheinlicher, wenn man die von Thomson gegebene getreue Abbildung des betreffenden Krystalls betrachtet, aus welcher ersichtlich ist, daſs dieser Krystall zum groſsen Theil von Matrix umschlossen war, wodurch die Messung einiger Winkel verhindert wurde.

3) *Cerin.* Die Krystallform dieses Minerals ist, nach G. Rose's Bestimmungen [1]), eine rhombische Säule von 128°, mit Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten; dieselbe stimmt also mit der des Orthits und Allanits genau überein.

4) *Gadolinit.* Ueber die Krystallform des Gadolinits besitzen wir die Angaben verschiedener Krystallo-

1) Glocker's Grundriſs der Mineralogie, S. 394.

graphen [1]). Kupffer hält das Krystallsystem dieses Minerals für rhombisch. Er beobachtete eine Combination:

$$\infty P.\infty \breve{P}\infty.2\breve{P}\infty.P$$
$$\infty P = 130°$$
$$2\breve{P}\infty = 70°.$$

Von P waren nur Spuren vorhanden. — Nach Haüy und Phillips gehört die Krystallform des Gadolinits zum monoklinometrischen (2- und 1gliedrigen) Systeme. Ersterer mafs eine Combination:

$$\infty P.P.P\infty.(\infty P2).\infty P\infty.$$
$$\infty P = 109° 28'$$
$$P = 156° 55'$$
$$P\infty = 54° 44'.$$

Mit diesen Bestimmungen scheint es durchaus nicht im Einklange zu stehen, was Phillips beobachtete, nämlich:

$$\infty P.(mP\infty).\infty P\infty.(\infty P\infty)$$
$$\infty P = 115°.$$

Zugleich giebt Phillips den Neigungswinkel α der Klinodiagonale gegen die Hauptaxe zu 82° an. — In der Mineraliensammlung der Universität zu Christiania befindet sich ein Gadolinitkrystall von Hitteröe, dessen Form und Gröfse Fig. 18 und Fig. 19 Taf. IV etwa angeben.

Der Krystall hat zwar, namentlich an einzelnen Stellen, durch Verwitterung sehr gelitten, was derselbe aber zum Theil hierdurch an Schärfe seiner ursprünglichen Ausbildung verloren hat, wird einigermafsen durch seine Gröfse ersetzt, so dafs folgende approximative Winkelbestimmungen mittelst des Anlegegoniometers gemacht werden konnten:

$$M : M = 115°$$
$$p : p = 70\tfrac{3}{4}°$$
$$x : k = 131°.$$

Was die Neigung von $M : M$ betrifft, so herrscht hierin

1) C. F. Naumann's Lehrbuch der Mineralogie, S. 456.

einige Ungewifsheit. An der vorderen, allerdings durch Verwitterung stark veränderten, in Fig. 18 Taf. IV dem Beobachter zugekehrten Seite des Krystalls beträgt dieselbe nämlich etwa 120°. Ich glaube jedoch nicht, dafs auf diese Beobachtung Werth zu legen sey. An der Hinterseite des Krystalls, in der Gegend von *A*, Fig. 19 Taf. IV, befindet sich eine sehr wohl erhaltene Stelle, und hier erhielt ich constant $M : M = 115°$. Der Winkel $p : p = 70\frac{3}{4}°$ ist das Mittel aus wiederholten Messungen. Legt man das Goniometer an die unteren Spitzen, in welche die *p* Flächen auslaufen, so erhält man den Winkel stets 1° bis 2° gröfser, als wenn man ihn dem Scheitel des Krystalls so nahe als möglich mifst; letzteres ist aber wohl das Richtigere. Unter $x : k$ ist die Neigung der Fläche *x* gegen die stumpfe Seitenkante *k* zu verstehen. Die dargestellte Combination läfst sich betrachten als:

$$\infty P . m P \infty . (m P \breve{\infty})$$

$$M = \infty P \; ; \; x = m P \breve{\infty} \; ; \; p = (m P \breve{\infty}).$$

Die anscheinende, sehr schroff auf die *M* Flächen aufgesetzte Zuspitzung wird durch keine selbstständigen Flächen bewirkt, sondern rührt von einem treppenartigen Schmälerwerden des Krystalls her, veranlafst durch das abwechselnde Auftreten von *M* und *x*. Aus dem Verhältnifs $M : M = 115°$ und dem, von Phillips bestimmten Neigungswinkel der Klinodiagonale $\alpha = 82°$, ergiebt sich das Verhältnifs zwischen den Längen der klinodiagonalen und orthodiagonalen Nebenaxe wie

$$1 : tg\,\tfrac{1}{2}115° . \cos 8° = 1 : 1{,}554.$$

Das Längenverhältnifs der Hauptaxe zur orthodiagonalen Nebenaxe kann aus dem Winkel $p : p = 70\frac{3}{4}°$ berechnet werden. Angenommen nämlich, dafs das klinodiagonale Prisma kein $(m P \infty)$, sondern ein $(P \infty)$, also $m = 1$ sey, so erhält man jenes Verhältnifs wie

$$\frac{\cot \frac{1}{2} 70\frac{3}{4}°}{\cos 8°} : 1 = 1{,}422 : 1.$$

Folglich verhalten sich die Längen der Hauptaxe, der klinodiagonalen und der orthodiagonalen Nebenaxe zu einander wie 2,209 : 1 : 1,554. Der Winkel $x : k$, aus welchem $mP\infty$ näher bestimmt werden kann, liefs leider die unvollkommenste Messung zu. Der angegebene Werth von 131° ist ein Mittel aus vielen Beobachtungen, welche zwischen den Gränzen 129° und 132° schwankten. Nimmt man 131° für das richtige Mittel, so wird $m = \frac{\sin[131° - (90° + 8°)]}{2{,}209 . \sin 131°} = 0{,}327$, also sehr nahe $= \frac{1}{3}$. Die Combination wird also nach diesen Bestimmungen:

$$\infty P . \tfrac{1}{3} P\infty . (P\infty),$$

oder auch:

$$\infty P . P\infty . (3P\infty),$$

je nachdem man nämlich die vorher angegebenen Axenverhältnisse adoptirt, oder dieselben zu 0,737 : 1 : 1,554 verändert, wobei die Hauptaxe auf ein Drittel ihrer vorigen Länge reducirt ist. Letztere Deutung der Combination halte ich für die am meisten wahrscheinliche.

Die Angaben von Phillips stehen mit den meinigen in genügendem Einklange; das Auftreten von $\infty P\infty$ und $(\infty P\infty)$ in der von ersterem entwickelten Combination, welches bei dem Gadolinit von Hitteröe nicht stattfindet, bedingt natürlicherweise keine wesentliche Verschiedenheit der betreffenden Krystallgestalten. Es bleibt also nun noch übrig einen Versuch zu machen, die eben mitgetheilten Resultate mit denen von Kupffer und Haüy in Harmonie zu bringen. — Dafs Kupffer $\infty P = 130°$ anstatt $= 115°$ fand, kann sehr leicht in einer mangelhaften Ausbildung des von ihm gemessenen Krystalls seinen Grund gehabt haben. Denkt man sich den von mir beschriebenen Krystall in dem Niveau der Linie *ab*, Fig. 19 Taf. IV, abgebrochen und nur den oberen Theil vorhanden, so können die gestreiften und sich nach dem Scheitel des Krystalls zusammenziehenden pyrami-

denartigen Flächen leicht mit Prismenflächen verwechselt werden, deren Kantenwinkel alsdann natürlicherweise gröfser als 115° ausfallen mufs. In der Nähe der Stelle B fand ich denselben fast genau 130°. Es ist jedoch auch möglich, dafs an gut ausgebildeten Krystallen ein verticales Prisma von, wenigstens annähernd, 130° vorkommen könne; nach den gefundenen Axenverhältnissen berechnet, ist nämlich der Winkel der stumpfen Seitenkanten eines Prismas $\infty P\frac{4}{3} = 128°\ 54'$. Die Gestalt, welche Kupffer zu $2\breve{P}\infty$ bestimmte, kann p, d. h. $(3P\infty)$ nach unserer Bezeichnung, gewesen seyn; denn Kupffer's $2\breve{P}\infty = 70°$ und unser $p = 70\frac{3}{4}°$. — Was Haüy's Angaben betrifft, so habe ich vergebens versucht, dieselben so zu deuten, dafs sie mit denen der übrigen Beobachter in Harmonie kämen. Der Kantenwinkel von Haüy's $\infty P = 109°\ 28'$ könnte zwar möglicherweise, indem der betreffende Krystall nicht in die richtige Axenstellung gebracht wurde, nicht dem Hauptprisma, sondern unserem $(3P\infty)$ angehören, dessen stumpfe Seitenkanten $180° - 70\frac{3}{4}° = 109\frac{1}{4}°$ betragen und sich aus Kupffer's eben erwähnten Messungen von $2\breve{P}\infty$ (unserem $(3P\infty)$) zu 110° ergeben; allein damit ist noch wenig erklärt. Haüy's $P = 156°\ 55'$ würde, nach unseren Axenverhältnissen berechnet, annähernd ein $\frac{1}{2}P$ geben, und sein $(\infty P2)$ und $\infty P\infty$ würden zu $(6P\infty)$ und $0P$. Der Winkel $P\infty = 54°\ 44'$ widerspricht aber allen diesen Annahmen gänzlich. Es scheint also, dafs entweder hier irgend eine fehlerhafte Angabe gemacht worden ist, oder dafs der von Haüy gemessene Krystall nicht einem wirklichen Gadolinite, sondern einem andern, vielleicht ähnlichen Minerale angehört hat.

Als *Hauptresultate* der wenigen, bisher über die Krystallform der in Rede stehenden Mineralien angestellten Untersuchungen ergeben sich folgende:

I. *Orthit*, *Allanit* und *Cerin* haben eine gemeinschaftliche, zum rhombischen Systeme gehörige Krystallform, gewöhnlich eine Combination von:

$$\infty P.\ \infty \breve{P} \infty.\ \infty \breve{\breve{P}} \infty$$
$$\infty P = 128° - 130°.$$

Zuspitzungen dieser prismatischen Krystalle sind bis jetzt nur am Allanit ($\breve{P}\infty.\breve{\breve{P}}\infty$) von Thomson, und am Cerin (zwei Endzuschärfungen von 110° und 70°) von G. Rose beobachtet worden.

II. *Gadolinit* krystallisirt in Formen, welche anscheinend zum monoklinometrischen (2- und 1-gliedrigen) Systeme gerechnet werden können. Beobachtete Combinationen sind:

1) $\infty P.P.(3P\infty).(\infty P\infty)$ oder:
$\infty P\frac{4}{3}.P.(3P\infty).(\infty P\infty)$
2) $\infty P.(mP\infty).\infty P\infty.(\infty P\infty)$
3) $\infty P.P\infty.(3P\infty)$

$a = 82°$ (Phillips)
$a : b : c = 0{,}737 : 1 : 1{,}554$ (annähernd)
$\infty P = 115°$ (von Phillips und mir gemessen)
$P\infty = 107° 23'$ (berechnet)
$(P\infty) = 129° 40'$ (berechnet)
$(3P\infty) = 109\frac{1}{2}°$ (von mir gemessen).

Haüy's Beobachtungen habe ich bei dieser Zusammenstellung weggelassen, weil sie den übrigen zu sehr widersprechen. Künftige Untersuchungen müssen es jedoch lehren, in wie weit die, hier als annähernd richtig angenommenen Verhältnisse der Wahrheit nahe kommen. Wie es scheint, sind bisher nur mehr oder weniger mangelhafte Gadolinitkrystalle gemessen worden, und es dürfte daher kein grofser Werth auf diese Messungen zu legen seyn. Ich halte es sogar für kaum mit völliger Sicherheit abgemacht, dafs die Krystallform des Gadolinits nicht zum rhombischen (1- und 1-axigen), sondern zum monoklinometrischen Systeme gehört; obwohl für letztere

Annahme manches zu sprechen scheint, wie unter anderem der Habitus des von mir gemessenen Krystalles.

3) Einiges über die Fundorte dieser Mineralien.

Das Verzeichniſs von früher nicht allgemein bekannten Fundorten, welches ich in Bd. LI S. 502 dieser Annalen mitgetheilt habe, kann ich durch einige neue Angaben vermehren. Was die folgenden schwedischen Fundorte anbelangt, so verdanke ich deren Mittheilung der Güte der HH. Svanberg und Erdmann; mit den norwegischen Fundorten wurde ich gröſstentheils auf einer im Jahre 1842 im südlichen Norwegen unternommenen Reise bekannt, und habe hierüber bereits in v. Leonhard's und Bronn's Jahrbuch, Jahrg. 1843, Heft 6, ein Näheres mitgetheilt.

In Schweden:

Stockholm. An sehr vielen Orten in der Umgegend dieser Stadt, und sogar auf einigen Stellen, welche innerhalb ihres Territoriums liegen. Kongsholmen und Djurgården (Thiergarten) habe ich bereits früher angegeben. Ferner: Kulleberg, Marieberg, Danvikstull, Callbergstracten, Eriksberg, Barnängen, Långholmen, Carthagobakken, Hefsingen. *Ost-Gothland.* Guttenvik, Engelholm. *Wermeland.* Agegrufvan. *Dalarne.* Furudal. *Södermanland.* Askeberg. *Westmanland.* Fernebo-Kirchspiel.

In Norwegen.

Arendal. Langsev-Grube, Barbo-Grube, Thorbjörnsboe-Grube, Alveholms-Grube, Solberg-Grube, Aslak-Grube, Stul-Grube, Braastad-Grube, Buöe, Narestöe, Lärrestved-Grube, Nödebroe-Grube [1]). *Tvedestrand.* Haneholm, Solberg-Grube, Lyngrot-Grube. *Frederiksvärn.* Rödkindholm.

1) Die beiden letztgenannten Stellen hat Hr. Poulsen aufgefunden; s. *Förhandlingar vid de Scandinaviske Naturforskarnes tredje Möte i Stockholm, p.* 541.

An den meisten dieser Fundorte kommen orthitartige und allanitartige Mineralien vor, deren genauere Bestimmung allerdings noch der chemischen Analyse bedarf; Gadolinit findet sich ungleich seltener. Aufser den bereits allgemein bekannten Fundstätten (besonders Ytterby, Brodbo, Finbo, Kårarfvet und Hitteröe) kommt derselbe, mit einiger Gewifsheit, nur noch zu Tunaberg in Schweden vor. — Die in Rede stehenden Mineralien sind, nach diesen und älteren Angaben, bisher gefunden worden:

1) in Norwegen und Schweden an etwa 60 Stellen
2) in Russisch-Finnland - - 5 -
3) in Grönland - - 4 -
4) in Nord-Amerika - - 5 -

Dazu kommt noch die Fundstätte einer Allanitart im Ural, in der Gegend von Miask, welche Herrmann [1]) Ural-Orthit genannt hat. — Die gröfste Meereshöhe, in welcher solche Mineralien angetroffen worden sind, beträgt etwa 3600 Fufs; so hoch (genauer 3520 F.) liegt der Bygdin-See auf Jotun-Fjeld, nach Keilhau's Messungen.

Schon früher habe ich auf das sonderbare Factum aufmerksam gemacht, dafs das Vorkommen dieser interessanten Mineralgruppe an die Urgebirgsdistricte gewisser nördlicher Länderstriche gebunden zu seyn scheint. Je mehr neue Fundorte bisher entdeckt wurden, desto auffallender tritt diese Thatsache hervor. Von sämmtlichen der genannten, sich etwa auf 60 belaufenden europäischen Fundorten liegt nur ein einziger südlicher als der 58ste Grad N. Br., nämlich der des Orthits in der schwedischen Provinz Schonen (zwischen 55½ und 56½ Grad N. Br.). Bedenkt man zugleich, dafs diejenigen Länder, in denen diese Mineralien angetroffen wurden, nicht etwa vorzugsweise von reisenden Mineralogen durchforscht wor-

1) Erdmann und Marchand's Journal, Bd. XXIII, Heft 5.

worden sind, so scheint hier wirklich ein anderer Umstand als der blofse Zufall im Spiele zu seyn. Aufserdem verdient noch eine andere Thatsache Aufmerksamkeit. Obgleich ich eine zahlreiche Sammlung solcher Mineralien besitze, und auch in anderen Sammlungen eine bedeutende Anzahl Stufen derselben gesehen habe, so ist mir nicht ein einziges Beispiel bekannt, dafs eins dieser Mineralien in einem *normalen, parallel-schiefrigen Gneuse* vorgekommen wäre; stets ist ihr Auftreten an granitische Gesteine, oder, wiewohl weit seltener, an krystallinische Urkalk-Massen gebunden, in beiden Fällen an *abnorme* Gebirgsarten, mögen diese nun ein sehr ausgebreitetes Areal einnehmen, oder in Gängen, Nieren oder gangförmigen Massen (Adern) auftreten. Dergleichen abnorme Massen kommen wohl, mehr oder weniger häufig, in dem Urgebirge aller Länder vor, aber sie sind, wie es scheint, völlig leer an diesen eigenthümlichen Mineralkörnern. Noch neuerlich ist der Granit des Riesengebirges von G. Rose untersucht und beschrieben [1]) worden. Die in demselben an mehreren Stellen vorhandenen Partien eines mehr grobkörnigen Granits, mit grofsen Feldspath-, Quarz- und Glimmer-Krystallen nebst Schriftgranit, haben, in einiger Beziehung, Aehnlichkeit mit mehreren der skandinavischen Fundstätten; dennoch fanden sich darin durchaus keine jener Mineralien, deren Vorhandenseyn einem so scharfen Beobachter, wie G. Rose, sicherlich nicht entgangen wäre. Allerdings giebt es auch in Schweden und Norwegen viele Granitpartien im Gneuse und Ausscheidungen von grobkörnigem Granit in feinkörnigem, welche eben so leer an diesen Mineralkörpern sind; aber diefs dürfte doch keinen gewichtigen Einwand gegen meine Ansicht abgeben: *dafs die skandinavische Urgneus-Formation* (welche wir wahrscheinlich auch in Grönland, Nord-Amerika, Rufsland und vielleicht auch Asien wiederfinden) *vor*

1) Diese Annalen, Bd. LVI S. 617.

den ähnlichen Formationen südlicherer Landstriche, durch das Auftreten abnormer krystallinischer Gesteine, welche Orthit, Allanit und damit verwandte Mineralien bei sich führen, auf eine, der Berücksichtigung nicht unwerthe Art, charakterisirt sey. Diese Thatsache, deren Einzelnheiten möglicherweise durch spätere Beobachtungen noch modifirt werden können, soll nur auf einen Unterschied *anscheinend gleicher* Gesteinsmassen aufmerksam machen, aus deren vielseitig angenommener Identität Schlüsse gezogen werden, welche von wesentlichem Einflusse auf geologische Theorien sind [1]).

1) Diejenigen Geognosten, welche mir hierbei den Einwurf machen, dafs das Auftreten von abnormen Gesteinen, inmitten irgend einer anderen Gebirgsart, nichts mit der Beschaffenheit dieser letzteren selbst zu thun habe, erlaube ich mir auf einige meiner früheren Aufsätze zu verweisen, in denen ich mehrfach den innigen Zusammenhang beschrieben und hervorgehoben habe, in welchem viele jener granitischen Massen zum umgebenden Gneuse stehen. Karsten's Archiv, Bd. XVI, neue Reihe (Ueber die Bildungsgesetze des Gneuses, mit besonderer Beziehung auf die Keilhau'sche Theorie). Diese Annalen, Bd. LVI S. 488 (Beschreibung der Fundstätten des Gadolinits auf Hitterö). v. Leonhard und Bronn's neues Jahrbuch, Jahrgang 1843, S. 681 (Geognostisch-mineralogische Skizzen gesammelt auf einer Reise an der Südküste Norwegens).

VI. *Nachtrag zu der Abhandlung über Pyroelektricität* [1]).

Hr. Dr. Hankel hat gegen den genannten Aufsatz einige Bemerkungen gemacht (dies. Band, S. 281), die sich so leicht von selbst erledigen, dafs ihr wesentlicher Inhalt uns zu keiner Entgegnung veranlafst haben würde. Aber sie haben uns aufmerksam gemacht auf eine Lücke in unserer Abhandlung, deren Ausfüllung wir nicht verschieben dürfen, um nicht dem ferneren Studium der Pyroelektricität zu schaden. Hr. Hankel verweist uns nämlich wiederholt auf seine früheren Versuche, und macht uns den Vorwurf, zwar seine Untersuchungen und deren Resultate citirt, die einzelnen Versuche aber gänzlich unbeachtet gelassen zu haben. — Ein solches Verfahren pflegt man nun überall zu befolgen, wo man die Art, auf welche Versuche angestellt sind, für ungenau hält; dasselbe näher zu motiviren, haben wir aber unterlassen, weil Einer von uns schon früher Hrn. Hankel öffentlich aufgefordert hatte [2]) seine pyroelektrischen Versuche durch eine Kritik seiner Prüfungsmethode zu rechtfertigen. Da dieser Aufforderung kein Genüge geschehen ist, so mögen hier die Gründe angegeben werden, nach welchen wir jene Methode für durchaus verfehlt halten müssen.

Hr. H. bedient sich eines Bohnenberger'schen Elektroskops. Dieses Instrument ist, nach den Aeufserungen Pfaff's, de la Rive's, Becquerel's und nach unseren eigenen Erfahrungen, zu feinen Versuchen untauglich, da seine Anzeigen unter anscheinend gleichen

1) Dies. Annalen, Bd. LIX S. 333.

2) Repertorium der Physik, Bd. VI S. 269.

Bedingungen nicht constant bleiben und die Pole der beiden Säulen selten eine kurze Zeit hindurch in dem Zustande erhalten werden können, welchen die freie Beweglichkeit des Goldblattes fordert. An dem Zuleiter des Instruments ist ein langer dünner Draht befestigt, mit dessen spitzem Ende die zu untersuchende Stelle des Krystalls berührt wird. Aber nur bei starker Elektricität der Stelle ist eine einzelne leise Berührung eines Punktes derselben hinreichend, einen deutlichen Ausschlag (durch Influenz) am Instrumente zu geben; in den meisten Fällen mufs man eine Mittheilung von Elektricität erzwingen, indem man die Drahtspitze über einen Theil der zu untersuchenden Fläche fortführt, wobei eine Reibung derselben nicht zu vermeiden ist. Es ist möglich, dafs Hr. H. diese Fehlerquelle gekannt und vermieden hat, und ein empfindlicheres zuverlässigeres Elektroskop besitzt, als Andere, aber dann hätte er sich die Erwähnung leicht möglicher Irrungen nicht ersparen sollen. Eine andere, früher gebrauchte, Prüfungsart ist noch schwieriger und unsicherer, als die eben beschriebene; sie kann hier übergangen werden, da sie, auf specielle Fälle eingeschränkt, von Hrn. H. selten angewendet worden ist. Der Haupttadel, der beide Methoden trifft, bezieht sich auf den Zustand, in welchen der zu prüfende Krystall versetzt wird, und der kaum ungünstiger für die beabsichtigte Prüfung zu erdenken wäre. Niemand, der den einfachst gestalteten Körper gleichmäfsig zu erwärmen oder abzukühlen wünscht, wird denselben in freier Luft auf eine Metallfläche setzen, wie es hier mit einem vieleckigen Krystalle geschieht. Wer vermöchte da von einer bestimmten Stelle anzugeben, ob sie an einem gegebenen Zeitmomente sich abkühle oder erwärme. Aber es ist das Schwankende der Wärmebewegung nicht allein, welche die elektrische Prüfung an dem Krystalle so höchst unsicher machen mufs. Hr. Hankel läfst den Krystall während einer ganzen Versuchsreihe, gewifs also Vier-

telstunden lang, auf dem Bleche stehen, ohne ihn von Elektricität zu säubern; er löscht sogar die Lampe, welche das Blech erhitzt, setzt die Untersuchung fort und nimmt ohne Weiteres jede Stelle, die er elektrisch findet, für einen Pol. Die Elektricität, die sich während der ganzen Wärmebewegung an den wirklichen Polen erzeugt, verbreitet sich bekanntlich über die Oberfläche des Krystalls, und häuft sich an Kanten, Ecken und verletzten Stellen desselben an. Diese Elektricität kann auch durch Influenz den natürlichen elektrischen Zustand des Krystalles ändern. Aepinus hat einen Versuch beschrieben, in welchem dem einen Ende einer Glasröhre positive Elektricität mitgetheilt wurde, und sich nach kurzer Zeit einige Zolle davon auf der Röhre negative Elektricität und noch einige Zolle weiter positive Elektricität vorfand. Was hier so augenfällig im Grofsen geschah, wird auf dem Krystalle, an dem sich Elektricität fortwährend entwickelt, im Kleinen sich wiederholen müssen, und es kann leicht geschehen, dafs auf der Mitte einer Krystallfläche sich Elektricität findet, die durch Influenz der elektrischen Ecken entstanden ist. Nimmt man noch hinzu, dafs durch das leitende Blech ein Theil der auf dem Krystalle erzeugten Elektricität abgeleitet wird (eine Störung, die Hr. Hankel bemerkt, aber nicht gehörig beseitigt hat), so ist es klar, dafs die hier besprochene Untersuchungsart den pyroelektrischen Krystall in einem elektrischen Zustande kennen lehrt, der von dem, den man kennen will, sehr weit verschieden seyn kann.

Was uns für eine wissenschaftliche Begründung der Pyroelektricität nöthig schien, und was wir in unserer Abhandlung zu leisten versuchten, ist die Angabe und Anwendung eines wissenschaftlich gerechtfertigten Verfahrens, bestimmte Stellen an Krystallen aufzusuchen, die wir als Pole bezeichneten. Diese Pole haben genau angegebene Eigenschaften, die sich sicher und leicht zu jeder Zeit nachweisen lassen. Wo wir daher Pole angegeben haben,

lassen sie sich durch Raisonnement nicht fortschaffen, wo wir solche geläugnet haben, lassen sie sich nicht hinbringen, wenn man nicht die Bedeutung ändern will, die wir den Polen beigelegt haben. Wenn wir an Exemplaren einer Krystallgattung solche ausgezeichnete, sicher wiederzufindende Stellen nicht angeben konnten, haben wir ihnen noch keine Pole beigelegt, sondern sie nur als pyroelektrisch bezeichnet, wie dieſs am Titanit, Quarz, Schwerspath der Fall war, unbekümmert darum, daſs Hr. Hankel durch seine Methode bei den beiden ersten Mineralien die Pole auf das genaueste bestimmt hatte.

Nach dieser *wesentlichen* Vorerinnerung gehen wir die Hankel'schen Bemerkungen vollständig durch, obgleich dieselben gröſstentheils für die Sache selbst von keiner Bedeutung sind.

Hr. Hankel macht an kurze leicht faſsliche Bezeichnungen den Anspruch, daſs sie erschöpfend seyen und das Wesen der bezeichneten Erscheinungen ausdrükken sollen. Das Wort Pyroelektricität soll verworfen werden, weil die meisten Mineralien nur eine geringe Wärme verlangen, um elektrisch zu werden, manche sogar eine starke Hitze ihrer Natur nach nicht vertragen. Dagegen kann bemerkt werden, daſs viele Titanite und einige Turmaline nur bei Anwendung einer starken Hitze elektrisch werden, und daher die von Hrn. H. gebrauchte Bezeichnung Thermoelektricität doch auch nicht anwendbar wäre. Im Ernste handelt es sich hier nicht um dieses oder jenes Wort, sondern um die Nothwendigkeit, die elektrischen Wirkungen erwärmter Krystalle durch die Bezeichnung getrennt zu halten von den galvanischen Wirkungen erwärmter Metalle, die gewöhnlich unter dem Namen Thermoelektricität beschrieben werden. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs voreiliges Generalisiren und Zusammenwerfen scheinbar ähnlicher Erscheinungen der Wissenschaft stets Nachtheil gebracht hat.

Hr. H. verwirft die Bezeichnung analoger und antiloger Pol, weil man auch die Harzelektricität als die positive ansehen könne. Man nennt seit Lichtenberg die Glaselektricität die positive ohne theoretische Voraussetzung, und wir wünschen unsere Bezeichnungen nur so lange beibehalten, bis es ausgemacht seyn wird, welche von beiden Elektricitäten die eigentlich reel positive sey. Im schlimmsten Falle werden alsdann unsere Bezeichnungen umzukehren seyn. Die scheinbare oder reelle Anomalie am Borazit kann hierbei nicht beachtet werden, da bisher überall die Terminologie nach den am häufigsten vorkommenden Fällen, die deshalb als normale betrachtet werden, eingerichtet worden ist.

Es wird in unserer Abhandlung vom Topase ausgesagt, dafs er *vier* Pole besitze, von welchen zwei zusammenfallen. Gleich darauf nennen wir der Kürze wegen diese Art der Anordnung eine dreipolige, was Hrn. Hankel zu der Bemerkung veranlafst, dafs die Zahl drei nicht recht in die elektrischen Verhältnisse passe. Beiläufig mag hier erinnert werden, dafs man bekanntlich leicht einen Magnetstab vorrichten kann, der zwei gleiche Pole an den Enden und einen ungleichnamigen Pol in der Mitte besitzt.

Hr. H. hat an dem Borazite drei elektrische Axen angegeben, »die mit den krystallographischen Axen des Würfelsystems zusammenfallen.« Wir haben zwei Borazite auf diese Axen untersucht, und theils keinen Gegensatz in der Elektricitätsart paralleler Würfelflächen, theils diese Elektricität auf derselben Fläche nicht einmal von constantem Zeichen gefunden. Eine Linie an einem Krystalle, deren Endpunkte unter gleichen Bedingungen weder constante noch entgegengesetzte Elektricität zeigen, kann nicht eine Axe seyn. Dafs wir die von uns bemerkte Elektricität einer Anhäufung zugeschrieben haben und noch zuschreiben, braucht kaum ausgemacht zu werden, wenn das Erste bewiesen ist.

Den interessantesten Punkt in den Hankel'schen Arbeiten bilden unstreitig die Polwechsel ohne vorangehenden Wechsel der Wärmebewegung, die derselbe am Borazit und Titanit angegeben hat. Wir haben diesen Punkt vorurtheilsfrei und sorgfältig untersucht, und den in der Abhandlung angegebenen Versuch im Schrotbade zu vielen Malen und stets mit demselben negativen Erfolge angestellt. Hr. H. irrt, wenn er angiebt, dafs wir, in freier Luft experimentirend, am Borazit die von ihm angegebenen Erscheinungen gefunden hätten. Hr. H. hat am Borazit regelmäfsige Polwechsel bei fallender und steigender Temperatur, und zwar in vielen Fällen bei derselben Wärmebewegung nicht Einen, sondern zwei und mehre Wechsel gefunden. Uns ist ein Polwechsel bei steigender Temperatur nie vorgekommen; wir haben, wie ausdrücklich bemerkt worden, bei fallender niemals mehr als Einen Wechsel bemerkt, selbst wenn der Krystall nach Erhitzung in der Flamme bis zur Lufttemperatur erkaltete. Hr. H. hat unsern Versuch im Schrotbade wiederholt, und hier wirklich einen Polwechsel gefunden. Aber bei der grofsen Unsicherheit der Prüfungsmethode mit dem langen Drahte mufs ein negatives Resultat mehr gelten als ein positives, zumal da das letztere sich nicht bestimmt ausgesprochen zu haben scheint. Hr. Hankel ist nämlich sonst nicht sparsam mit dem Detail seiner Versuche; er hat, als der Borazit noch auf einem Bleche lag, uns die Thermometerangaben nicht vorenthalten, die doch nur für ihn, und für keinen Andern sonst, eine Bedeutung hatten. Bei dem vorliegenden Versuche hingegen, wo ein Thermometer neben dem Krystalle in Schrot versenkt war, wo also die Temperaturen einen allgemein verständlichen Sinn hatten, erfahren wir nicht, bei welchem Wärmegrade der Wechsel eingetreten sey. Auch wird jetzt nur von Einem Wechsel bei derselben Wärmebewegung gesprochen, obgleich früher deren mehre behauptet wur-

den. Diese wiederholten Wechsel und ihr constantes Auftreten zwischen bestimmten Temperaturgränzen aufzuzeigen, mufste für Hrn. H. von der gröfsten Wichtigkeit seyn; und wenn das Bleischrot die dazu nöthige Hitze nicht ertrug, so konnte dasselbe mit andern Metallbrocken vertauscht werden. Endlich noch ist früher von Hrn. Hankel der Polwechsel am Titanit so bestimmt beobachtet worden, dafs derselbe in ein Schema gebracht werden konnte (Annalen, Bd. L S. 249), jetzt aber wird nur in einer Anmerkung berichtet, dafs *vielleicht* auch der Titanit seine Pole wechsele. Das Eintreten des Polwechsels scheint also nicht so constant und sicher zu seyn, wie es Hr. H. früher annahm; wie es denn auch nicht seyn kann, wenn eine unregelmäfsige Wärmebewegung die Bedingung desselben ist. Dafs Hr. H. den Namen eines geschätzten Physikers in seine Vertheidigung einmischt, ist nicht zu billigen. Haben wir denn erst zu bemerken nöthig, dafs Niemand vor Irrthum sicher ist, und dafs eine Prüfungsmethode eine desto längere Uebung verlangt, je ungenauer und unsicherer sie ist? — Hr. Hankel sucht zuletzt noch seine Behauptung durch die bekannte Erfahrung zu unterstützen, dafs einige erwärmte Metalle eine Magnetnadel in anderem Sinne ablenken, wenn starke als wenn geringe Wärme angewendet wird. Wir führen dieſs nur an, um wiederholt die Nothwendigkeit zu zeigen, die elektrischen Wirkungen erwärmter Krystalle nicht unter dem Namen Thermoelektricität zusammenzufassen. — Nachdem wir unsere Erfahrungen an stark erhitzten und plötzlich abgekühlten Boraziten mitgetheilt hatten, haben wir unsere Meinung ausgesprochen, dafs die anomale Erscheinung nur der Wärmebewegung zugehöre. Wir haben unter dieser Voraussetzung eine Ableitung derselben versucht, und die Gründe angegeben, weshalb nur der Borazit dieselbe bei hoher Temperatur zeigt, und was bei andern Krystallen an die Stelle dieser Erscheinung tritt. Auf Alles

dieſs geht Hr. H. nicht ein, er greift eine nebenbei erwähnte Erscheinung an einem berußten Turmalin auf, die mit der an unserm im Schrotbade vollkommen erhitzten Borazite nichts gemein hat, da dieselbe, wie ausdrücklich bemerkt ist, nur bei unvollkommener Erhitzung eintrat. Hr. H. zeigt nun durch eigene Versuche, daſs der Ruſs die Elektricität leitet, und daſs ein Stück eines Krystalles neben einer in der Flamme erhitzten Stelle sich erwärmt, während diese erkaltet. Das erste gehört zu den bekanntesten Thatsachen der Elektricität, und das andere konnte uns nicht unbekannt seyn, da unsere in der Abhandlung angegebene Methode, eine Stelle eines Krystalles bei Erwärmung zu untersuchen, allein darauf beruht. Hr. Hankel giebt als Grund der betrachteten Erscheinung am Turmaline an, daſs die Elektricität des sich erwärmenden Krystallstücks durch den Ruſs zu dem erkaltenden Stücke hingeleitet wird, was stattfinden muſs, wenn der erhitzte Theil des Krystalls kleiner ist als der geschwärzte. Aber wie, selbst in diesem Falle, die Elektricität des erkaltenden Krystallendes durch die hingeleitete Elektricität überwunden werden kann, ist nicht angegeben, obgleich Hr. H. an einer andern Stelle die ganz richtige Meinung vertheidigt, daſs die Stärke der am Turmaline erregten Elektricität mit der Geschwindigkeit der Abkühlung und Erwärmung im Verhältnisse stehe. Wir haben deshalb in unserer Abhandlung allein darauf hingewiesen, daſs, während die heiſse Kohlenschicht erkaltet, die ganze von ihr bedeckte Turmalinfläche, welche die Wärme schlechter als sie leitet, noch einige Zeit erwärmt wird, welches keine willkührliche Annahme, sondern durch längst bekannte Thatsachen erwiesen ist.

Was nun also den von Hrn. Hankel behaupteten Polwechsel ohne Wechsel der Wärmebewegung am Titanit und Borazite betrifft, so ist bis jetzt keine einzige Erfahrung vorhanden, welche denselben als der Pyro*elektricität* zugehörend erkennen läſst. Im Gegentheile

sprechen gegründete Vermuthungen dafür, dafs die Erscheinung von einer unregelmäfsigen Wärmebewegung herrührt. Sollten in der Folge Versuche beigebracht werden, dafs vollkommen regelmäfsig erwärmte und erkältete Titanite und Borazite constant bei bestimmten Temperaturen ihre Pole ändern, so würden diese Erscheinungen nicht »als zum Wesen der Pyroelektricität gehörig,« sondern als interessante Anomalien in die Wissenschaft aufgenommen, die sonst erprobten Gesetze und darnach eingerichteten Bezeichnungen aber nicht im geringsten geändert werden. Diefs wenigstens ist der Weg, den eine gesunde Physik bisher überall genommen hat.

Hr. Dr. Hankel tadelt, dafs wir zwischen brasilianischen und sibirischen Topas keinen Unterschied gemacht haben. Schon die ersten Zeilen unseres Abschnitts über den Topas zeigen, dafs wir zu unseren Untersuchungen hauptsächlich brasilianische Topase, als die am stärksten elektrischen, gewählt haben, und die von uns gefundenen Resultate sich auf diese beziehen. Es ist bisher nicht üblich gewesen, Topase verschiedenen Fundortes als verschiedene Krystallarten anzusehen; sollte eine solche Trennung gerechtfertigt werden, so würde die Ueberschrift jenes Abschnittes statt Topas, brasilianischer Topas heifsen müssen. Wie Hr. H. unser Resultat an dem senkrecht gegen die Säulenaxe zersprengten Topase hätte voraussehen wollen, ist uns nicht begreiflich. Derselbe giebt nämlich in seiner von ihm selbst angezogenen Abhandlung dem brasilianischen Topase 6 Pole (Ann. Bd. LVI S. 45), wonach die beiden, durch die Spaltung erhaltenen Flächen entgegengesetzt elektrisch, oder (die in der Hauptaxe liegenden Pole verschwindend gedacht) gänzlich unelektrisch hätten seyn müssen. Wir haben sie aber gleichnamig, und zwar analog elektrisch gefunden.

Die Lage der Axen am Axinit halten wir noch nicht für unzweifelhaft festgelegt, wie wir es durch die An-

gabe, dafs die antilogen Pole stets stärker als die analogen gefunden wurden, angedeutet zu haben glauben.

Hr. Hankel spricht sich auf das Bestimmteste gegen die Annahme von central-polarischen Krystallen aus, und erklärt sie sogar *a priori* für unmöglich. Das mag seyn; wir begnügen uns am Prehnit und Topas die Lage der Pole nachgewiesen zu haben, welche die central-polarische Anordnung verlangt. Hr. H. giebt das Grundgesetz, dafs jedes Stück eines Krystalls dieselbe Anzahl und Lage der Pole zeige, wie der ganze Krystall. Das in der Abhandlung beschriebene Topasbruchstück, das durch einen Schnitt durch die lange Diagonale gebildet wurde, ist in unserem Besitze. Die stumpfe Seitenkante ist an demselben stark antilog, die Mitte der künstlichen Fläche stark analog elektrisch, die scharfen Seitenkanten sind durchaus unelektrisch. Wir haben hier also eine Richtung durch antiloge und analoge Elektricität begränzt, die (was Hr. H. nicht läugnen wird) am vollständigen Krystalle durch antiloge und antiloge Elektricität begränzt war. Es wird ferner für unverträglich mit dem Wesen der Pyroelektricität gehalten, dafs ein Topas in zwei Stücke geschnitten werden kann, von welchen das gröfsere dreipolig, das kleinere zweipolig ist. Ein analoger Fall beweist zwar nichts für die Thatsache, kann aber vielleicht eine unklare Vorstellung berichtigen. Wenn man von einem symmetrisch gestrichenen dreipoligen Magnetstabe ein Stück abschneidet, das kleiner als die Hälfte ist, so erhält man zwei Magnete, von welchen der gröfsere dreipolig, der kleinere zweipolig ist.

Man wird uns nach dem Angeführten nicht zumuthen, dafs wir auf die theoretischen Ansichten des Hrn. Dr. Hankel näher eingehen, aber beiläufig wollen wir doch bemerken, dafs eine elektrische Axe mit zwei gleichnamigen Polen keinen bestimmten Sinn hat, und dafs ein Krystall, der eine solche Axe oder eine beliebige Anzahl solcher Axen besäfse, gar nicht pyroelektrisch seyn könnte.

Schliefslich bitten wir eine irrige Angabe zu berichtigen, die sich S. 355 Anmerk. unserer Abhandlung befindet. Es ist daselbst das Verfahren, einen Isolator durch eine Flamme unelektrisch zu machen, als von Volta herrührend angegeben; dasselbe ist aber viel älter, und bereits in den *Saggi dell' accademia del Cimento* (Ausgabe *Napoli* 1701, *p.* 229) beschrieben worden.

Berlin, 7. April 1844.

G. Rose, P. Riefs.

VII. *Ueber das Schwefelcalcium; von Heinrich Rose.*

Vor einiger Zeit suchte ich zu zeigen, dafs die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetall, und in Hydrate der Erden zerfallen, welche, wie beim Schwefelbaryum, sich mit dem Schwefelmetall verbinden können [1]). Durch die verschiedene Löslichkeit der entstandenen Producte im Wasser lassen sich dieselben von einander trennen.

Da von den drei alkalischen Erden die Kalkerde die schwerlöslichste ist, so bleibt bei der Behandlung des Schwefelcalciums mit Wasser die gröfste Menge des gebildeten Kalkerdehydrats unaufgelöst zurück, während das Sulphhydrür aufgelöst wird. Bei den ziemlich bedeutenden Mengen, welche ich zu meinen Versuchen anwandte, konnte ich das Kalkerdehydrat nicht so vollständig auswaschen, dafs es gar kein Schwefelcalcium mehr enthielt.

Berzelius hält es für wahrscheinlich, dafs die Gegenwart von Kohle, mit welcher das Schwefelcalcium gemengt ist, wenn man es durch Glühen von schwe-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 415.

felsaurer Kalkerde mit Kohle bereitet hat, hierbei eine wirksame Rolle spiele, weil Schwefelcalcium, durch Behandlung von gebrannter Kalkerde mit Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur erhalten, sich anders zu verhalten scheine [1]).

Ich habe indessen unmittelbar nach Bekanntmachung meiner Abhandlung das reinste Schwefelcalcium hinsichtlich seines Verhaltens zum Wasser untersucht, und dasselbe Resultat wie früher erhalten. Ich leitete Schwefelwasserstoffgas über sehr reine Kalkerde, die bis zum Rothglühen erhitzt wurde, so lange, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Das erhaltene Schwefelcalcium, CaS, war von rein weifser Farbe. 0,557 Grm. davon beim Luftzutritt erhitzt, mit Schwefelsäure benetzt und wieder geglüht, gaben 1,049 Grm. schwefelsaurer Kalkerde, was genau, nach dem von Berzelius neu angenommenen Atomgewicht des Calciums, die Menge ist, die jener Menge von Schwefelcalcium entspricht [2]). — Dieses Schwefelcalcium mit ausgekochtem Wasser in verschlossenen Gefäfsen zu sehr oft wiederholten Malen übergossen, gab zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und endlich nur reines Kalkwasser, während Kalkerdehydrat zurückblieb, das bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelte. Es glückte mir nicht, bei meinen Versuchen im Kleinen eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerdehydrat zu erhalten, die bei der Bereitung der Soda sich erzeugen und bei der Behandlung derselben mit Wasser ungelöst zurückbleiben soll, wie allgemein die Sodafabrikanten und mehrere Lehrbücher der Chemie und Technologie angeben.

1) Berzelius Jahresb. 23. Jahrg. S. 111 (der deutschen Uebersetzung).

2) Das neue Atomgewicht des Calciums ist 251,942 (Jahresbericht, 23. Jahrgang, S. 110). Nach dem alten Atomgewicht von 256,019 entsprechen jener Menge von Schwefelcalcium nur 1,044 Grm. schwefelsaurer Kalkerde.

Die Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser erklärt die Entstehung der nicht unbedeutenden Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums, welche man bei der Behandlung der rohen Soda mit Wasser erhält, wenn aus derselben kohlensaures Natron dargestellt werden soll. Da die rohe Soda aus kohlensaurem Natron und Schwefelcalcium besteht, so entsteht bei der Einwirkung des Wassers auf dieselbe Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und kohlensaure Kalkerde, durch die Zersetzung des sich auflösenden Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums durch kohlensaures Natron. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium verwandelt sich sehr leicht durch die oxydirende Einwirkung der Luft in eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums, welche sich in der Mutterlauge des kohlensauren Natrons findet.

Andererseits enthält diese Mutterlauge besonders ätzendes Natron, das durch Einwirkung des aus dem Schwefelcalcium sich erzeugenden Kalkerdehydrats auf die verdünnte Auflösung des kohlensauren Natrons entstehen kann. Wenn sich die höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet hat, so kann sie neben Natronhydrat bestehen, ohne an letzteres selbst bei erhöhter Temperatur den Ueberschufs des Schwefels abzugeben.

VIII. *Zwei neue Kupfer enthaltende Mineralien aus der Ordnung der Glanze;*

von August Breithaupt.

Das Vaterland dieser neuen Glieder des Mineralsystems ist Chile, doch kann der Fundort nicht näher bezeichnet werden. Hr. Oberhüttenamts-Assessor Ihle brachte sie, jedoch nur in einem Stücke, aus England, wohin sie als Bergwerksproduct zum Verschmelzen verschifft worden,

mit nach Freiberg. Es kommt noch ein drittes schmutzig grünes Mineral mit vor, ein porodisches Gebilde, welches hauptsächlich aus arsensaurem Kupferoxyd bestehen soll, dessen Untersuchung jetzt noch nicht geschlossen ist. Das zweite dieser Mineralien fand ich sodann auch in der Sammlung des Hrn. Berghauptmanns Freiesleben unter den Kupferglanzen von Sangerhausen.

Die chemische Untersuchung der neuen Mineralien hat Hr. Professor Plattner zu übernehmen die Güte gehabt.

Cuproplumbit [1]).

Die mineralogischen Eigenschaften desselben sind folgende:

Vollkommen metallisch glänzend.

Farbe: schwärzlich bleigrau, der des Kupferglanzes vollkommen gleich. Strich: schwarz.

Primärform: Hexaëder. Spaltbar: hexaëdrisch, nicht ganz so vollkommen als gemeiner Bleiglanz.

Etwas milde.

Härte $2\frac{3}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$.

Leicht zerspringbar.

Specifisches Gewicht $=6{,}408$ bis $6{,}428$.

Von allen Mineralien, welche dem gemeinen Bleiglanze nahe stehen, ist dieses das leichteste. Zur Zeit nur in derben Massen bekannt, umhüllt von der Substanz, welche sogleich unter dem Namen Digenit beschrieben erscheint.

Hr. Professor Plattner fand das folgende chemische Verhalten:

»In einer, an beiden Enden offnen Glasröhre schmilzt er, ohne vorher zu decrepitiren, unter Aufwallen, und giebt schweflige Säure aus.«

»Auf

1) Oder, in dem dritten, jetzt im Drucke befindlichen Bande meines Handbuchs der Mineralogie, Galenit cuproplumbeus.

»Auf Kohle schmilzt er leicht, und beschlägt dieselbe dabei mit Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd. Wird etwas Soda zugesetzt, so scheidet sich ein Metallgemisch von Blei und Kupfer aus, während das sich bildende Schwefelnatrium in die Kohle geht. Der weitere Verfolg der Untersuchungen zeigte, dafs das Mineral nur aus Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelsilber besteht; durch quantitative Löthrohrproben wurden aufgefunden: 64,9 Proc. Blei, 19,5 Proc. Kupfer und 0,5 Proc. Silber. Der Verlust an 15,1 kommt auf den Schwefel.«

Berechnet man hiernach die Schwefelmetalle, so ist die Mischung:

Schwefelkupfer	24,45
Schwefelblei	74,98
Schwefelsilber	0,57
	100

oder $2\dot{P}b + \dot{C}u$, woraus sich die Wahl des Namens erklärt. In der Mischung ist jedenfalls Schwefelsilber mit Schwefelkupfer, wie bekannt, isomorph. Aber Schwefelsilber ist auch mit Schwefelblei isomorph, da Silberglanz und Bleiglanz hexaëdrisch spalten, folglich auch, wie namentlich obiges Beispiel lehrt, Schwefelblei mit Schwefelkupfer.

2) Digenit.

Die mineralogischen Charaktere sind folgende:

Metallisch glänzend bis wenig glänzend, im Striche glänzender werdend.

Farbe: schwärzlich bleigrau, in der mehr glänzenden Abänderung lichter, als in der weniger glänzenden. Strich: schwarz.

Derbe Gestalt. Bruch: muschlig, zur Zeit ohne Spur von Spaltbarkeit.

Sehr milde.

Härte 2½ bis 3½.

Nicht sonder schwer zerspringbar.

Specifisches Gewicht: 4,568 der von Sangerhausen in Thüringen, 4,680 der aus Chile.

Die erste Abänderung des Digenits lernte ich als Hülle des Cuproplumbits aus Chile kennen, die zweite findet sich zu Sangerhausen in Thüringen [1]) mit gemeinem Kupferglanze, sitzt auf Krystallen desselben auf, und zeichnet sich durch etwas lichtere Farbe und durch eine scharfe Gränze bei der Verwachsung aus. Beide Abänderungen dunkeln beim Anlaufen und nehmen dann Blau in die Farbenmischung auf.

Das chemische Verhalten ist, nach Hrn. Prof. Plattner, wie folgt:

»In einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre giebt das Mineral Spuren von Schwefel und Wasser aus. In einer an beiden Enden offnen Glasröhre giebt es schweflige Säure in Menge. Auf Kohle schmilzt es ganz wie Schwefelkupfer, und verbreitet einen starken Geruch nach schwefliger Säure.

Nach quantitativen Löthrohrproben enthält es:

70,20 Kupfer

0,24 Silber

und der Verlust 29,56, ist als Schwefel mit Einschluss einer Spur von Wasser anzusehen. Diesem nach ist die Mischung als eine Verbindung von $\dot{C}u$, d. i. Kupferglanz mit $\dot{C}u$, d. i. Kupferindig [2]) zu betrachten.«

1) Dieser Fundort liefert also: Kupferglanz, Kupferindig und Digenit, oder $\dot{C}$, $\dot{C}$ und $2\dot{C}+\dot{C}$.

2) Noch scheint es wenig bekannt zu seyn, dass der *Kupferindig* zu Leogang in Salzburg *in* deutlichen niedrigen *hexagonalen Prismen mit Basis krystallisirt* vorgekommen ist. Auch von Sangerhausen kenne ich ihn undeutlich strahlig-blättrig. Jene Krystallisation erinnert uns an dieselbe Gestalt anderer einfacher Sulphurete, z. B. des Magnetkieses, Gelbnickelkieses und des Greenockits.

Ċu + 2C̈u würde aus 70,77 Kupfer und 29,23 Schwefel bestehen, und das Mineral darf wohl mit dieser Formel bezeichnet werden. Darauf bezüglich ist auch der Name gebildet von *διγενης*, d. i. von zweifacher Abkunft, von zweifachem Geschlechte.

IX. *Notizen.*

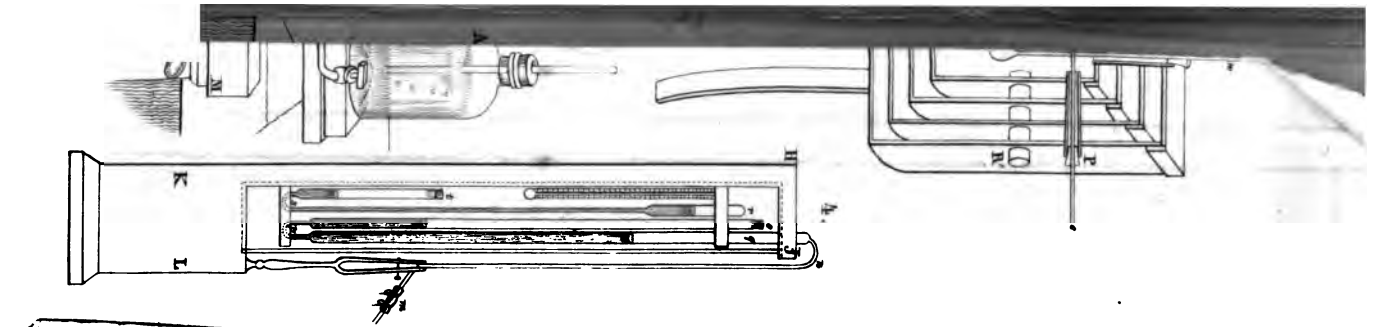
1) *Fundort des Cubans.* — »Erst jetzt habe ich den Fundort des Cubans ganz richtig erfahren können« — schreibt mir Hr. Prof. Breithaupt —; »er heifst Bacuranao, drei Stunden von der Havana, auf der Insel Cuba. Ich bitte hievon Notiz in Ihren Annalen zu geben.« *P.*

2) *Meteor-Eisen in Ungarn.* — Hr. W. Haidinger berichtet in der Wiener Zeitung vom 17. Apr. d. J., dafs man bei Schürfung auf Eisenstein auf dem Szlaniczer Terrain, im Gebirge Magura, an der Oberfläche Meteor-Eisen in so grofser Quantität gefunden habe, dafs man seine Benutzung in technischer Hinsicht beabsichtigt. Hr. v. Pettko, Prof. der Mineralogie und Geognosie in Schemnitz, wird sich nach dem Fundort begeben und einen Bericht darüber abstatten. Das Stück, welches Hr. Haidinger erhielt, wiegt 14 Loth, und war augenscheinlich lange der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Das Eisen zeigt im Grofsen ein länglich körniges Gefüge. Die einzelnen Körner bestehen aus homogenem Eisen, sind mit braunem Eisenoxydhydrat überzogen, und zwischen denselben liegen dünne, lichtstahlgraue metallische Blättchen, zum Theil dreiseitig, mit glänzender, nicht oxydirter Oberfläche. In den Höhlungen der äufsersten, braunen Rinde bemerkte Hr. Haidinger, wohl als ein sehr neues Product, kleine Kry-

stalle von Vivianit. Auf einer schwach geätzten Fläche treten die Umrisse der Körner, innerhalb derselben die in parallelen Richtungen liegenden Kanten der krystallinischen Structur hervor, welche die Lage der Widmanstättenschen Figuren haben. Uebrigens sieht man die krystallinische Structur auch schon im Bruche der hin und wieder durch Oxydation ziemlich leicht trennbaren Theile. Eine kleine derbe Masse von Schwefelkies unterscheidet sich in dem Eisen durch ihre Farbe und Sprödigkeit; auch wurde der Schwefelgehalt durch Glühen constatirt. Hr. General-Land- und Haupt-Münzprobirer Löwe stellte in einem vorläufigen Versuche das Nickel, sowohl als apfelgrünes Nickeloxydhydrat, wie auch in dem Zustande des schwarzen Schwefelnickel-Niederschlags dar, und ist nun mit einer ausführlichen Analyse beschäftigt. (*Allg. Preufs. Zeit.* 1844, N. 115.)

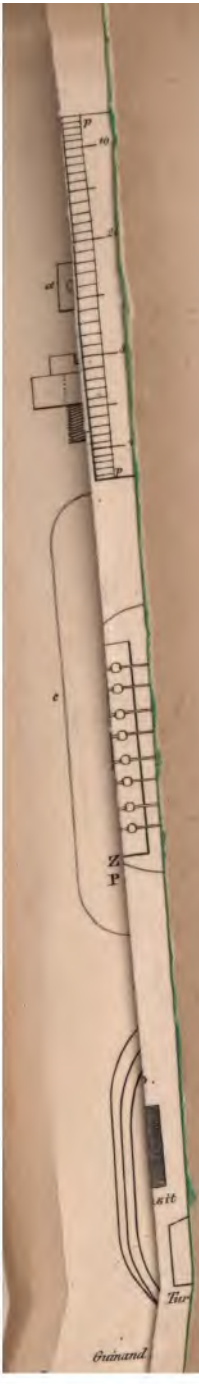
Einen ganz ähnlichen Fund hat man vor einigen Jahren in Rufsland gethan, nämlich in den Goldlagern von Petropawlowsk, im Bezirk des Mrasa-Flusses (52°,7 N. und 85°,7 O. Paris) am Altai. Dort, in einer Tiefe von 31,5 engl. Fufs, in der untersten Schicht jenes Lagers, auf einem aus dickschiefrigem Kalk bestehenden Flötze, wo schon früher Stückchen gediegenen Eisens vorgekommen, fand sich eine 17½ Pfund schwere Eisenmasse von unregelmäfsiger Gestalt, überzogen mit einer dünnen Rinde von Brauneisenstein. Ihr spec. Gewicht betrug 7,76. Eine damit angestellte Analyse ergab als Bestandtheile im Hundert 97,29 Eisen und 2,07 Nickel. Von Kohle, die man durch Behandlung desselben sowohl mit Kupferchlorid als mit Silberchlorid nachsuchte, fand sich keine Spur. Die Masse war also Meteor-Eisen. (Erman's Archiv f. wissenschaftliche Kunde von Rufsland, Bd. I S. 314, aus Sokolowskji's Aufsatz im *Gorny Jurnal*, 1841, Juli.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

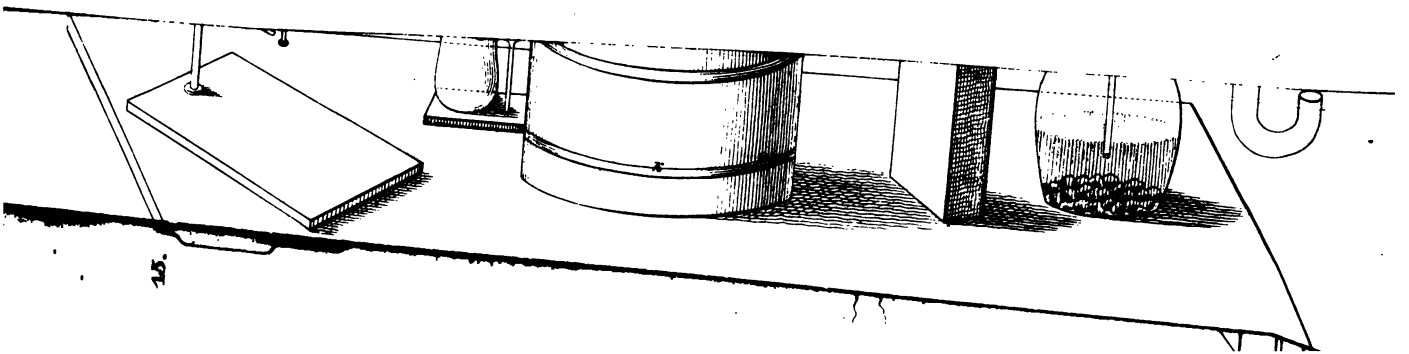


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

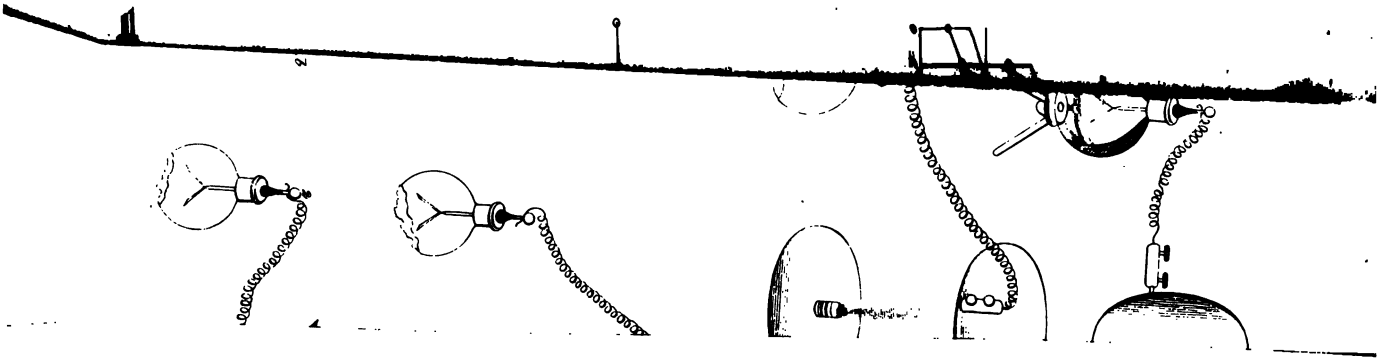
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



15.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L